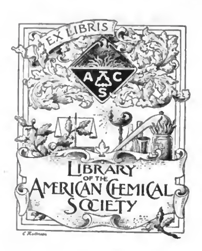
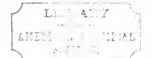
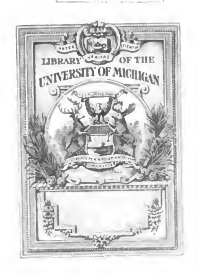
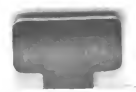

Elektrochemische Zeitschrift


EX LIBRIS
A C S
LIBRARY
OF THE
AMERICAN CHEMICAL
SOCIETY




ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN



# Elektrochemische Zeitschrift.

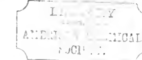
Organ für das Gesamtgebiet

der

**Elektrochemie, Elektrometallurgie, für Batterien- und Akkumulatorenbau, Galvanoplastik und Galvanostegie.**

Redakteur: **Dr. A. Neuburger.**

**IX. Jahrgang.**



**1902/1903.**

**Berlin W. 35.**

M. Krayn, Verlagsbuchhandlung.



# Sachregister.*)



*) Artikel mit mehreren Schlagwörtern in der Ueberschrift sind unter jedem derselben aufgeführt.



# Autorenregister.

Verlag von M. Krayn, Berlin W. — Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

# Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.





**IX. Jahrgang. Heft 1. April 1902.**




## EINIGE FARBENERSCHEINUNGEN GELÖSTER MOLEKÜLE.

### EIN BEITRAG ZUR BEGRENZUNG DER DISSOZIATIONSTHEORIE.


Von Dr. *Robert Pauli*, Berlin.


Angeregt durch einen Artikel der Chemiker-Zeitung, der auf die Erscheinung hinwies, dass eine Eisenchloridlösung, nachdem sie fast bis zur Entfärbung verdünnt worden ist, auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure sich wieder deutlich gelb färbt, habe ich andere Versuche nach dieser Richtung hin angestellt, die ich wegen ihres Reflexes auf die Dissociations-Theorie hier wiedergebe.

Aus obiger Erscheinung der durch konzentrierte Salzsäure wieder gelb gefärbten Eisenchloridlösung folgerte der Verfasser des betreffenden Artikels, dass die Atome des Eisenchlorid Fe und $Cl_3$ bei der verdünnten, bereits farblosen Salzlösung in ihre farblosen Ionen Fe und $Cl_3$ zerfallen seien, um auf Zusatz der konzentrierten Salzsäure sich nun teilweise wieder zu dem undissocierten $FeCl_3$ zu vereinigen. Abgesehen, dass hier allerdings schon die Annahme gemacht ist, dass Chlor als Ion ungefärbt ist, während das Molekül immerhin grün ist, kann ich allerdings zu meinem lebhaften Bedauern in der ganzen Begründung der Dissociationslehre von in Wasser gelösten Salzmolekülen, im Falle dieselben nicht elektrisch durch den galvanischen Strom erregt worden sind, keine bestechendere Erklärung finden wie gerade diese.

Als ich durch den Artikel auf diese Erscheinung das erste Mal aufmerksam gemacht wurde, wäre ich beinahe ein Anhänger dieser Theorie geworden, wenn nicht die Prüfung und Kontrolle dieser Erklärung, übertragen auf andere Erscheinungen, mich zu grossen Kontroversen geführt hätten. Bemerken darf ich gleich im voraus, dass ich leider die Zeit und Musse nicht hatte, um hier mit derjenigen quantitativen Prüfung aller hierbei in Betracht kommenden Erscheinungen vorzugehen wie es mir selbst wünschenswert gewesen wäre. Wir haben ja wissenschaftliche Institute genug, die vielleicht diese Erscheinungen weiter zu verfolgen die genügende Basis haben.

Zunächst versuchte ich nun, dasselbe Resultat der Farbenrückbildung zu bekommen mit einer so weit verdünnten Kupfersulfatlösung, dass dieselbe kaum noch blau zu nennen war. Zu derselben gab ich konzentrierte 35 proz. Schwefelsäure und war nicht wenig überrascht, zu bemerken, dass die Lösung statt blau eher noch farbloser wurde, nachdem ich selbstredend die Vergleichslösung hier wie bei allen übrigen Versuchen auf dasselbe Volumen mit Wasser gebracht hatte. Dasselbe trat ein, als ich getrocknetes schwefelsaures Natron der Kupfervitriollösung zugegeben hatte. Eine analoge, zumindest

nicht mit der oben erwähnten Farbenrückbildung identische Erscheinung beobachtete ich bei fast allen gefärbten Sulfatlösungen, u. a. auch Nickelsulfat, das beim Zusatz die gelbe Farbe des Anhydrits zeigte.

Also die Schwefelsäure hatte durchaus nicht die Wirkung der Salzsäure, obgleich die Anzahl der im Wasser gelösten Molekule resp. Ionen $SO_4$ bedeutend durch deren Zusatz vergrössert wurde, jedoch die Wirkung der Association des Metalls und des Metalloids, wie sie im Falle des Eisenchlorid bemerkt wurde, keineswegs zu konstatieren war.

Jedenfalls geht aus diesen Experimenten zu genügender Deutlichkeit hervor, dass, die benutzte Schwefelsäure in ganz erheblichem Masse dem in Wasser gelösten Kupfervitriol, Nickelsulfat etc. Wasser entzieht, und zwar in einem solchen Masse, dass dabei die Farbe des Anhydrits zum Vorschein kommt. Denn bekanntlich ist Kupfersulfatanhydrit weiss, Nickelsulfatanhydrit gelb. Es hat also fast den Auschein, als wenn die Schwefelsäure Anhydrite gelöst in Wasser schaffen wurde. Jedenfalls hat die Dissociation also durch diese Erscheinungen durchaus keine Stütze erhalten, im Gegenteil. Nachdem also der Zusatz von Sulfaten durchaus keine Association bewirkt hatte, versuchte ich, dieselbe durch Zusatz von Chloriden zu erlangen.

Ich gab daher zu der Kupfervitriollösung 2,08 g getrocknetes Kochsalz, wodurch die kaum blau gefärbter Kupferlösung in ein deutliches Gelb, das Anhydritgelb des Kupferchlorids überging, ein deutliches Zeichen, dass sich Kupfervitriol und Chlornatrium in Kupferchlorid und schwefelsaures Natrium umsetzen, worauf ja wohl auch die Wärmelösungen hinweisen. Noch viel deutlicher trat diese Erscheinung beim Zusatz von 2 ccm HCl conc. ein.

Genau dieselbe erhöhte Farbenrückbildung durch Salzsäure zeigt sich, im Falle man das Kupfervitriol durch Kupferchlorid ersetzt. Hieraus sieht man, dass wenn man den Farbenumschlag beim Zusatz von Kochsalz und Salzsäure mit Hilfe der Dissociationstheorie erklären will, man zu ganz eigenartigen, den bis dahin aufgestellten Gesetzen seitens der Forscher Ostwald, Le Blanc, Jahn, van't Hoff direkt widersprechenden Folgerungen kommt. Denn offenbar ist in 2,08 g Chlornatrium bedeutend mehr Chlor vorhanden wie in 2 ccm konzentrierter Salzsäure, die allerhöchstens 0,76 g Chlor haben, während in 2,08 g Chlornatrium ca. 1,3 g Chlor enthalten sind. Somit wurden gemäss der Erklärung mit der Dissociationstheorie 1,3 g Chlor, sobald dasselbe mit Natrium verbunden ist, weit weniger dissociierte Moleküle aussenden wie 0,76 g Chlor, falls hier das Chlor mit Wasserstoff verbunden ist. Ausser dem Umstand, dass doch in äquimolekularen Lösungen die Wanderungsgeschwindigkeiten für ein und dasselbe Ion einen konstanten Wert hat, und die Leitfähigkeit doch wiederum mit den Wanderungsgeschwindigkeiten eng zusammenhängen und dieselbe mit zunehmender Dissociation doch in dem einen Fall (NaCl) nicht nur in der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der Wasserstoff zum Natrium, sondern auch in der Verschiedenheit des gebundenen Chlors begründet wäre, grösser sein müsste wie im Falle von Chlornatrium, lehren doch gerade die obigen Forscher, dass die Verdünnungswärme besser »Ionisationswärme« heisst, indem sie die Energie für die Ladung der dissociierten Ionen liefere. Nun ist aber gerade diese sogen. »Ionisationswärme« — für mich ist sie immer noch Verdünnungswärme — bei Chlornatrium nicht nur viel grösser als bei H Cl, sondern während sie da weit über einen messbaren Betrag hat, ist im Falle von Salzsäure überhaupt keine Ionisationswärme vorhanden, da bekanntlich Salzsäure mit Wärmeentwickelung in Lösung geht. Und dennoch soll es, wie die Blaufärbung zeigt, mehr Ionen bilden! Wer hilft aus diesem Dilemma heraus? Ferner lehrt die Dissociationstheorie, dass die Dissociation in heisser Lösung mehr fortgeschritten sei. Nun tritt aber die merkwürdige Erscheinung zu Tage, dass blaues Kupfervitriol beim Erhitzen absolut seine Farbe nicht verändert, während Nickelsulfat deutlich von der grünen Färbung in die gelbe Farbe des Anhydrits übergeht, statt, wie es die Dissociationstheorie verlangen würde, an Intensität der Färbung zu verlieren. Beim Nickelsulfat hat es vielmehr den Anschein, als wenn eine gewisse Anzahl von Nickelsulfatmolekülen auf Kosten einer anderen Anzahl mehr Wasser absorbierte, während die andere Anzahl nach Art alkoholischer Lösung als Anhydrit in Lösung sich befinden würde. Man könnte hier einwenden, weshalb einige Moleküle den Vorzug haben sollten, mehr Wasser zu absorbieren wie die mit ihnen unter gleichen Bedingungen in der Lösung vorhandenen. Nun, derartige Erscheinungen sind genügend bei den Lösungen vorhanden, man vergleiche bloss die Auskrystallisation eines Salzes selbst, um obigen Einwand fallen zu lassen.

Erhitzt man ferner eine ziegelrote Kobaltsulfatlösung, so geht dieselbe in deutliches Blutrot über; derselbe Effekt wird erzielt, wenn man zu 5 ccm Kobaltsulfatlösung 5 ccm

Schwefelsäure von 60 $^0/_0$ giebt und erhitzt. Wenn man annimmt, dass die Schwefelsäure zu Anhydritbildung, zumindest aber zu einer Wasserentziehung Anlass giebt, so sieht man, dass diese Erscheinung mit der im Falle des Nickelsulfats übereinstimmt, indem in neutraler erhitzter Kobaltsulfatlösung ebenfalls eine ungleiche Wasserverteilung stattfindet. Im übrigen scheidet konzentrierte Schwefelsäure aus Kobaltsulfatlösung, falls dieselbe nicht allzu verdünnt ist, Kobaltsulfat aus, was ja wiederum nur in einer Wasserentziehung beruhen kann.

Ich gehe nun zu den Färbungen des Kobaltchlorürs über, die eine ganze Reihe besonders interessanter Erscheinungen zeigen. Zu diesem Zweck nahm ich zunächst eine Kobaltsulfatlösung, welche ich in ammoniakalischer Lösung elektrolysierte, wobei ich als Kathode eine Platinschale benutzte. Nachdem sich genügend Kobalt auf derselben abgeschieden hatte, wurde die Lösung abgegossen, mit Wasser gut nachgewaschen und in Salzsäure gelöst. Nachdem der grösste Teil in Lösung gegangen war, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, dann erhitzt, bis die Blaufärbung des Anhydrits zum Vorschein kam, wiederum mit Wasser aufgenommen und eingedampft etc., und dies 3—4 mal wiederholt, sodass ich zuletzt eine absolut salzsäurefreie Lösung hatte. Da diese Lösung zwar zum grössten Teil das Salz als Oxydulsalz enthalten wird, aber doch auch höhere oxydierte Salze des Kobalts darin enthalten sein müssen, nenne ich die daraus dargestellten Losungen im Laufe Kobaltchlorür-chloridlösung. Teile der so dargestellten rosenen Kobaltchlorür-Kobaltchloridlösung wurden zu den folgenden Versuchen benutzt.

Zunächst dampfte ich nochmals zur Trockne Zum Rückstand gab ich Wasser, doch nur so viel, dass nicht alles gelöst wurde. Die kalte, konzentrierte gesättigte Lösung zeigte dunkelrosane Färbung, während, wenn dieselbe erhitzt wurde, die tiefblaue Färbung des Anhydrits zum Vorschein kam. Also wieder Anhydritbildung in Anwesenheit von Wasser. Wiederum spricht diese Erklärung gegen die Dissociation, indem dieselbe doch in heisser Lösung grösser sein müsste, zufolge derselben die Lösung, ähnlich wie im Falle des Eisenchlorids die Lösung eher blasser werden müsste, statt die Farbe der Association zu zeigen.

Also Widerspruch um Widerspruch! Jedoch herrscht völlige Uebereinstimmung mit den anderen Erscheinungen, wenn man wiederum folgende Erklärung zu Grunde legt: In der konzentrierten kalten Kobaltlösung absorbieren z. B. $n_1$ Moleküle, Kobaltchlorür-chlorid z. B. 3 $n_1$ Moleküle Wasser, während diese Absorption steigen könnte, wenn die Lösung heiss ist und zwar mit dem bereits oben von mir angenommenen Effekt, dass nun ein Bruchteil z. B. $^3/_4$ $n_1$ Moleküle bereits 3 $n_1$ Moleküle Wasser an sich reissen und $^1/_4$ $n_1$ Moleküle zur Anhydritbildung und daher Anhydritfarbung Anlass geben.

Man könnte mir einwenden, wie in Anwesenheit von Wasser eine Wasserentziehung möglich sein solle. Denselben Einwand machte ich selbstredend auch mir selbst und prüfte, ob nicht doch auch andere Salze wie das Kobaltchlorür selbst, zu einer solchen Anhydritbildung dieses Salzes Anlass geben sollten. Ich nahm daher vollkommen gesättigte Chlornatrium-, gesättigte Chlorammonium- und gesättigte Chlorcalciumlösung. Diese goss ich über blaues Kobaltchlorüranhydrit; während nun die Farbe im Falle der Kochsalzlösung und des Chlor-Ammons in Rosa, das ist die Farbe des $H_2O$ enthaltenden Kobaltchlorürs überging, blieb die Farbe im Falle der gesättigten Chlorcalciumlösung deutlich blau, und zwar blieb diese Blaufärbung sogar bei Zusatz von ca. 25 Kubikzentimeter Wasser, indem ich im Ganzen vielleicht mit 30 ccm Flüssigkeit operiert haben dürfte. Diese hier genannten Versuche wurden also nicht in der Wärme, sondern bei ungefähr 20° C. ausgeführt.

Nach diesen Versuchen ging ich dazu über, die Einwirkung der Salzsäure und anderer Salze auf die Farbe des Kobaltchlorür-chlorids zu untersuchen. Eine schwach rosene Kobaltlösung wurde bei genügendem Zusatz von konzentrierter Salzsäure deutlich blau; nicht im Stande, die Blaufärbung hervorzurufen, wenigstens nicht in der Kälte, waren Chlornatrium, Chlorkalium Chlorammonium, Chlorzink und dergleichen, wie die Sulfate dieser Salze, welche Erscheinungen ganz und gar gegen die Erklärung mit der Dissociation sprechen.

Erhitzte man dagegen diese Lösungsgemische, so kam sofort die Blaufärbung des Anhydrits zur Geltung. Will man zur Erklärung dieser Erscheinung die Dissociation heranziehen, so folgert, dass in Anwesenheit der Chloride anderer Salze die Dissociation des Kobalts in kalter Lösung grösser ist, wie in heisser Lösung, was wiederum ein ganz absonderliches Resultat repräsentiert und den bisherigen Folgerungen aus der Dissociation widerspricht.

Um nun den Einfluss der an Wasserstoff gebundenen Chloratome im Unterschied zu dem Einfluss des an das Natrium gebundenen

Chloratoms zu untersuchen, gab ich zu der aus schwach Rosa durch Zusatz von Salzsäure in schwach Blau übergegangenen Kobaltlösung so lange getrocknete Soda zu, bis kein Kochsalz sich aus der Lösung ausschied. Hierdurch ging die Blaufärbung deutlich in einen rotstichigen Farbenton über, wodurch wiederum die Dissociationstheorie keine Stütze erhält, indem daraus höchstens folgen würde, dass eine äquivalente Lösung von $n_1 + n_2$ HCl-Moleküle mehr dissociierte Moleküle enthalten, wie $n_1$ HCl-Moleküle $+ n_2$ NaCl-Moleküle, insofern letztere nicht im Stande sind, die Association bis zur Blaufärbung hervorzurufen.

Die hier angegebenen Farbenreaktionen dürften jedenfalls beweisen, dass die Eingangs erwähnte Rückbildung der Gelbfärbung des bis zur Wasserhelle verdünnten Eisenchlorids keinesfalls mit der Dissociation erklärt werden darf, sondern der Grund wo anders zu suchen ist, und dass ausser der von mir gemachten Annahme der Anhydritbildung nur noch die Möglichkeit existiert, dass ev. die Farbenänderung in Bildung von höheren Oxydationsstufen seinen Grund haben könnte. Immerhin wissen wir über solche Oxydationsstufen noch zu wenig, und wäre es auch auffallend, dass gerade deren Farbe immer mit der des Anhydrits übereinstimmt.

Um meine Annahme der Anhydritbildung weiter zu prüfen, das heisst ob überhaupt ein Anhydrit in Form eines gelösten Zustandes existieren kann, versuchte ich Kobaltchlorür-chlorid in Alkohol 98 % zu lösen, und ich fand, dass die Lösung des roten krystallwasserhaltigen Kobalts in vollkommen glatter Weise unter schöner Blaufärbung des Alkohols vor sich ging. Also auch hier die Erscheinung, dass ein Molekül $C_2H_5OH$ mehr Wasser für sich beansprucht wie das Anhydrit des Kobalts, andernfalls die Lösung hätte rosa statt blau sein müssen. Da nun hier wohl jede Möglichkeit der Bildung einer höheren Chlorverbindung ausgeschlossen ist, so geht zur Evidenz klar hervor, dass die Blaufärbung allein in einer Anhydritbildung ihren Grund hat, so dass meine Annahme im Fall der Wasserlöslichkeit nicht allzu paradox klingen dürfte.

Aus diesen Erscheinungen kam ich nun durch folgende Ueberlegung zur Prüfung der Dissociation im Falle eines elektrisch durchflossenen Systems, und in diesem Falle, wie ich schon früher gerne eingeräumt habe, kann man nicht anders, als die Theorie der Dissociation als vollkommen bestätigt betrachten.

Ich legte mir nochmals die Frage vor: Wer leitet im Falle wässeriger Lösung den galvanischen Strom: Das Molekül $CoCl_2$ i. e. das blasse Anhydrit oder das Molekül $CoCl_2 +$ Krystallwasser, oder drittens das Molekül $CoCl_2$ in Wasser i. e. $CoCl_2 +$ dem dem Molekül zukommenden Wasser. Diese Frage liess sich durch Vergleich der Leitfähigkeiten des $CoCl_2$ in Alkohol und Wasser leicht entscheiden. Wenn nur das $CoCl_2$ i. e. das Anhydrit den elektrischen Strom leiten würde, so müsste, da Alkohol eine viel geringere Viscosität hat als Wasser auf Grund der Wiedemann'schen Formel, für die Leitfähigkeit diese in Alkohol grösser sein, als in Wasser, wohingegen dieselbe nur etwa $^1/_{10}$ der Leitfähigkeit in wässeriger Lösung beträgt. Also es muss im Wasser ein Faktor existieren, der an dieser viel höheren Leitfähigkeit schuld ist. Daher kam die Prüfung der zweiten Frage in Erwägung. Wenn allein die Anhydritbildung an der geringen Leitfähigkeit in Alkohol Schuld war, so musste, wenn ich zu der alkoholischen Lösung das zur Zerstörung der Anhydritbildung nötige Wasser zugab, in der Leitfähigkeitskurve ein Sprung eintreten. Durch Zufügen von Wasser wächst jedoch diese Leitfähigkeit nur ganz stetig und sehr langsam, und blieb selbst bei grösserer Verdunnung 1 : 1 weit hinter der Leitfähigkeit der wässerigen Lösung zurück.

Für diese Erscheinungen kann ich allerdings keine andere und bessere Erklärung finden als gerade die Dissociationstheorie.

## ÜBER DIE HERSTELLUNG VON NATRON UND CHLORKALK MITTELST ELEKTROLYSE, UNTER BESONDEREM HINBLICK AUF DIE VERWENDUNG VON QUECKSILBER-ELEKTRODEN.

Von *John G. A. Rhodin*[1].

Dem vom Verfasser im Verein schwedischer Technologen gehaltenen Vortrage entnehmen wir folgendes:

Was den Verbrauch von Natron und Chlorkalk betrifft, unterliegt es keinem Zweifel, dass die Nachfrage heute in grösserem Verhaltnis steigt als die Produktion. Im Jahre

[1] Nach: „Teknisk Tidskrift".

1896 wurden in Grossbritannien ungefähr 160000 Tonnen kaustisches Natron und 170000 Tonnen Chlorkalk fabriziert, und es betrug damals der Preis für Natron mit 77% $Na_2O$ £ 9, 10, 0, während er heute, trotzdem in allen Weltteilen neue Fabriken zu elektrolytischer Herstellung kaustischen Natrons errichtet worden sind, auf £ 11, 0, 0 gestiegen und Chlorkalk in derselben Zeit von £ 5 auf £ 6, 17, 6 pro Tonne im Preise avanciert ist.

Der Grund zu dem kolossalen und unaufhörlichen Anwachsen dieser Industrie ist natürlich der, dass der Bedarf an Produkten, wie Papier, Seifen und Tuchen, sich erhöht hat, was seinerseits wieder einen verstärkten Verbrauch von Natron und Chlorkalk in Cellulose- und Papierfabriken, Seifenfabriken, Bleichereien etc. zur Folge hatte. Um wie viel die Herstellung dieser Produkte in den letzten 5 Jahren zugenommen hat, lässt sich schwer ermitteln, man kann indessen annehmen, dass die Weltproduktion um 25—30% gestiegen ist. Nähere Angaben über die Statistik der Natronindustrie finden sich in Lunge: »Sulphuric Acid and Alkali«. Vol. III, S. 738—751 (Gurney and Jackson 1896).

Ich gehe jetzt auf die Beschreibung des von mir konstruierten Apparates zur Elektrolyse von Chloralkalien über. (Der Apparat ist in England 1896 und in Schweden 1897 patentiert.)

Diese Maschine ist im Prinzip höchst einfach. Man kann sich beispielsweise den Apparat in seiner einfachsten Laboratoriumsform als eine Woulff'sche Flasche (*a*) mit 2 Hälsen (*b* und *c*) vorstellen, welche in einem grösseren, am Boden mit Quecksilber (*d*) gefüllten Gefässe auf- und niedergehen. Der Boden dieser Flasche ist abgesprengt und an seiner Stelle eine Korkscheibe (*f*) eingepasst, welche mit 2 Kohlenstiften (*g*) und einer zentralen Glasröhre (*h*) versehen ist. Letztere ist mittelst drehbaren Ringes an einem Stativ befestigt. Nach obenhin ist ein Wasserverschluss und ein nach einem geeigneten Absorptions-Apparat führendes Rohr angebracht. Das Innere der Woulffschen Flasche (*j*) ist mit Kochsalzlösung gefüllt, während über dem Quecksilber (*d*) des äusseren Gefässes Wasser (*p*) steht. Ein Vermischen beider Flüssigkeiten wird dadurch vermieden, dass die beiden Hälse (*b*, *c*) in das Quecksilber hineinreichen. Die Kohle (*g*) wird mittelst Gleitkontaktes mit dem positiven Pol einer geeigneten Quelle elektrischer Energie, das Quecksilber (*d*) mit dem negativen Pol in leitende Verbindung gesetzt. Vor Schliessen des Stromes bringt man die Woulff'sche Flasche in Rotation. Wird nun der Strom zugeleitet, so zerfällt das Chlornatrium in Natrium, welches mit dem Quecksilber in den Hälsen (*b*, *c*) amalgamiert, und Chlor, welches in Gasform fortgeht. Durch die ziemlich rasche Rotation

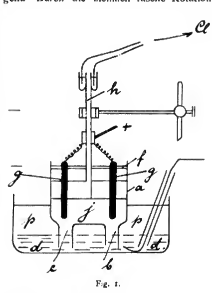



Fig. 1.

mischt sich das Natriumamalgam mit der Hauptmasse des Quecksilbers und wird auf der, im Verhältnis zu der elektrolytisch aktiven Fläche, unendlich viel grösseren ringförmigen Fläche (*p*) in Kontakt mit dem Wasser zur Natronbildung gebracht.

Das ist der Grundgedanke des Apparates.

Aus dieser einfachen Form entwickelte sich der Apparat allmählich zu seiner heutigen Gestalt. Jetzt besteht derselbe aus einem äusseren Eisengefäss und einem inneren Steingutgefäss. Letzteres setzt sich nach oben in einer Röhre fort, welche in einem Wasserverschluss endigt. Dieses Rohr lässt sich in rotierende Bewegung um seine Achse setzen, wodurch natürlich auch das innere Gefäss in Rotation gebracht wird. Das Ganze wird von einer über das Gefäss gespannten Brücke getragen und gestützt. Die Rotation geschieht mittelst Zahnrades und endloser Schraube, die durch Riemen angetrieben wird.

Der obere Teil des inneren Gefässes ist in 6 oder mehr trianguläre Segmente eingeteilt, welche an mehreren Stellen durchbohrt sind. In diese Löcher sind die Kohlenstifte gasdicht eingesetzt. Bei grösser dimen-

sionierten Zellen lassen sich diese Segmente vorteilhaft in einem eisernen Rahmen getrennt einschliessen.

Unmittelbar unter dem Lager, in dem das Rohr rotiert, befindet sich ein mit dem Rohre verbundener und also mit demselben gleichzeitig rotierender Metallring. Alle Kohlenstifte sind unter einander und mit diesem Ring mittelst geeigneter metallischer Leitungen verbunden. Auf der Oberfläche des Ringes schleift eine Metallbürste und verbindet so die Kohlenstifte mittelst der Leitungen mit dem positiven Pol einer Dynamo oder einer anderen Elektrizitätsquelle. Der negative Pol des Dynamo steht durch eine Leitung mit dem Eisengefäss in Verbindung.

Die Arbeitsweise des Apparates ist ausserordentlich einfach. Die Quecksilberschicht bildet mit den vorspringenden Partien an der unteren Fläche des Innengefasses einen Verschluss derart, dass, wenn dieses mit Kochsalzlösung und der ringförmige Raum zwischen beiden Gefassen mit Wasser gefüllt ist, jede Möglichkeit einer Verbindung dieser beiden Flüssigkeiten benommen ist. Der eintretende elektrische Strom geht von den Enden der Kohlenstifte auf die Quecksilberfläche. Das Chlorgas wird an den Kohlenstiftflächen abgegeben und in die Chlorkammer geleitet. Das Natriumamalgam bildet sich auf der Oberfläche des Quecksilbers in dem inneren Gefässe an der unteren Fläche der Salzlösung und wandert teils durch Diffusion, teils durch die mechanische Bewegung des Quecksilbers, welch letztere durch die rotierende Bewegung des Innengefässes zustande kommt, nach dem äusseren ringförmigen Raum, woselbst das Wasser das Natrium zu kaustischem Natron umsetzt. Das mechanische Umrühren wird durch mehrere, am Boden des äusseren Gefässes schrägstehend angebrachte Rippen verstärkt, durch welche das Quecksilber nach den äusseren Kanten zu gedrängt wird.

Während der Arbeit erhitzt man das Gefäss von unten her so stark, dass das Wasser in demselben auf einer etwas unter dem Siedepunkt liegenden Temperatur gehalten wird. Dadurch gewinnt man den Vorteil, dass das Chlor nicht in solcher Menge von der Salzlösung absorbiert wird, wie dies sonst der Fall sein würde; ausserdem erhöht sich dadurch die Fähigkeit des Wassers, das Natriumamalgam unter Bildung kaustischen Natrons zu zerlegen. Endlich verringert man den elektrischen Widerstand desjenigen Teiles der Salzlösung, welcher sich zwischen den Enden der Kohlenstifte und dem Quecksilberspiegel befindet.

Aus den in Amerika und England gemachten Erfahrungen ergiebt sich der Schluss, dass bei dem Prozess 85 % Ampèrestunden Effektivität bei 4 Volt Spannung garantiert werden können.

Zur Berechnung der Rentabilität einer Fabrik nach diesem Verfahren möge eine Anlage in der Nähe einer Wasserkraft angenommen werden.

Der Kraftverbrauch von 3000 HP, mit 90 % Effektivität in elektrische Energie überführt, ergiebt in runder Summe 2000 Kilowatt, und man kann dann folgende Betriebsrechnung pro 24 Stunden aufstellen.

Herstellung von 15,1 Tonnen kaustisches Natron und 300 Tonnen Chlorkalk per 24 Stunden:

Ausgabe:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 20 Tonnen Salz | à 15,00 Kronen[1]) | = | 300,00 | Kronen[1]) |
| 15 » Kalk | à 20,00 » | = | 300,00 | » |
| 48 000 Kilowattstunden | à 0,7 Oere | = | 336,00 | » |
| Abnutzung der Anoden | | = | 200,00 | » |
| Verpackung von 30 t Chlorkalk in Tonnen | à 13,00 Kronen | = | 390,00 | » |
| Verpackung von 15,1 t kaustisches Natron in Ballen | à 5,40 » | = | 81,54 | » |
| Kosten für Abdünstung der Natronlauge | | = | 200,00 | » |

Löhne:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 60 Arbeiter in der elektrolytischen Anlage | à 3,00 Kronen | = | 180,00 | Kronen |
| 15 Tagearbeiter | à 2,50 » | = | 37,50 | » |
| 10 Arbeiter in der Chlorkammer | à 4,50 » | = | 45,00 | » |
| 6 Arbeiter beim Abdunsten | à 3,00 » | = | 18,00 | » |
| 5 Arbeiter im Maschinenraume | à 3,60 » | = | 18,00 | » |
| 6 Arbeiter in den Reparaturwerkstätten | à 3,00 » | = | 18,00 | » |

Sa. Löhne 316,50 Kronen

[1]) 1 Krone = 100 Oere = 1,125 Mark.

General-Unkosten (pro Jahr mit 100 000 Kronen angenommen) pro Tag . 333,33 Kronen
Fracht bis Liverpool, 46 t à 15,00 Kronen . . . . . . . . . . . 690,00 »
10 % Amortisation von 1 226 400 Kronen (= Kosten für Fabrik inkl. Maschinen) 422,13 »
5 % » für 554 400 » (= » » Quecksilber in 440 Zellen 92,40 »
Sa. 3661,90 Kronen

Einnahme:

15,1 Tonnen kaustisches Natron à 198 Kronen (= £ 11, 0, 0) . . . . 2989,80 Kronen
30 Tonnen Chlorkalk à 123,75 Kronen (= £ 6, 17, 6) . . . . . . . 3712,50 »
Sa. 6702,30 Kronen

Nettogewinn pro Tag . . . . . . = 3 040,40 Kronen
» » Jahr (= 300 Tage) . = 912 120,00 » = 25,4 % von 3600,000 Kronen

Obige Preise für kaustisches Natron und Chlorkalk sind dem Chemical Trade Journal vom 19. Oktober 1901 entnommen. Legt man dagegen nachstehend niedrigste Preise zu Grunde, so erhält man:

15,1 Tonnen kaust. Natron à 162 Kronen (= £ 9, 0, 0) . . . . . = 2446,20 Kronen
30 Tonnen Chlorkalk à 90 Kronen (= £ 5, 0, 0) . . . . . . . = 2700,00 »
Sa. 5146,20 Kronen

Also Nettogewinn pro Tag . . . . = 1,484,30 Kronen
» » Jahr (= 300 Tage) = 445,290,00 » = 12,4 % von 3 600 000 Kronen.

In vorstehendem Kalkül ist der Rentenberechnung ein nominelles Kapital von 3 600 000 Kronen zu Grunde gelegt; dieses Kapital wird sich aber wahrscheinlich reduzieren lassen. Die Ziffer hat indessen wenig Bedeutung, da es sicher ist, dass sie nicht höher angenommen zu werden braucht.

Was als überaus eigenartig hier auffallen muss, ist, dass die Kosten für das Rohmaterial, das Salz, nur 8,2 % der gesamten Ausgabe betragen. Doch gilt dies nur, wenn die Fabrikation in einem Umfange betrieben wird, welcher 2000 HP übersteigt, und zwar zufolge der hohen General-Unkosten und dem verhältnismässig grösseren Kapital, welches eine kleinere Anlage erfordert. He.

---

## ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE REDUKTION AROMATISCHER UND FETTER NITROKÖRPER.

Von *Joh. Möller*. (Fortsetzung.)

Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. 79406) erhält durch elektrolytische Reduktion aus 1,5-Dinitronaphthalin

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NO_2(\alpha_1) \\ NO_2(\alpha_3) \end{matrix}$$

und 1,8-Dinitronaphtalin

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NO_2(\alpha_1) \\ NO_2(\alpha_4) \end{matrix}$$

in schwefelsaurer Lösung Zwischenprodukte, welche durch Erhitzen in Naphthazarin, $\alpha_3\beta_3$-Dioxynaphthochinon

$$\begin{matrix} (\beta_3)OH \\ (\alpha_3)OH \end{matrix} > C_{10}H_4 < \begin{matrix} = O(\alpha_1) \\ = O(\alpha_2) \end{matrix}$$

übergeführt werden können, ferner aus Dinitroanthrachinon, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, blaue Beizenfarbstoffe. (D. R. P. 92 800 und 92998.)

Die vorstehend erörterten Vorgänge bei der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper in saurer Lösung haben gezeigt, dass je nach den Versuchsbedingungen bald diese, bald jene Reduktionsphase vorwiegend, selten dagegen als einzige, auftritt. So gelang es bisher im allgemeinen nicht, den Nitrokörper glatt und in guter Ausbeute ohne Auftreten von Zwischenphasen zum zugehörigen Amin zu reduzieren. Dass das Elektrodenmaterial bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrokörpern einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute ausübt, ist bereits vor längerer Zeit von Elbs (Chem. Ztg. 1893, 209) und vor kurzem auch von Löb (Ztschr. f. Elektroch. 1900, 333 und 1901, 597—603) in seiner Abhandlung »Ueber die elektrolytische Darstellung des Benzidins« besonders betont worden. Boehringer & Söhne (D. R. P.

116942 und 117007) haben nun neuerdings Verfahren angegeben, nach welchen es gelingt, Nitrokörper in fast theoretischer Ausbeute ohne Auftreten von Zwischenprodukten in das zugehörige Amin durch elektrolytische Reduktion überzuführen. Dieselben verfahren allgemein derart, dass der Nitrokörper in wässeriger oder alkoholisch wässeriger Salzsäure gelöst resp. suspendiert mit Kathoden aus Zinn, bei Stromdichten von 1000 bis 1900 Amp. pro qm reduziert wird. Statt der letzteren können auch indifferente Kathoden aus Platin, Nickel etc. verwandt werden, wenn dem Elektrolyten Metalle (Kupfer) in fein verteilter Form oder Metallsalze wie Zinnchlorür, Kupferchlorür, Eisenchlorid, ferner Chromosalze zugesetzt werden. Es erfolgt dann zu Anfang der Elektrolyse beispielsweise Abscheidung von metallischem Zinn auf der indifferenten Kathode, welches sich ebenso verhält, als wenn die Elektroden von vornherein aus Zinn beständen. Auf diese Weise konnten verschiedene Nitroderivate des Benzols und Naphthalins in fast theoretischer Ausbeute in die betreffenden Amine übergeführt werden. (Ref. d. Zeitschr. f. Elektrochem. 1901, 570.) So wurde erhalten aus:

Nitrobenzol → Anilin, p-Nitrotoluol → p-Toluidin, m-Dinitrobenzol → m-Phenylendiamin, α-Nitronaphthalin → α-Naphthylamin, Phenylnitromethan → Benzylamin.

Ein anologes Verfahren ist von Elbs und Silbermann angegeben worden. (Zeitschr. für Elektroch. 1901, 589.) Dasselbe besteht darin, dass aromatische Nitrokörper in alkoholisch-salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von Kupferkathoden und Zusatz von Zinkchlorid oder solchen aus Blei reduziert werden. Es resultierten dabei hauptsächlich ebenfalls Amine.

So ergab Nitrobenzol in alkoholisch-salzsaurer Lösung unter Zusatz von Zinkchlorid mit einer Kupferkathode reduziert bei einer Spannung von 10 Volt und Stromdichte von 9 Amp. pro qm. Anilin (75 %), daneben p-Amidophenol, p-Chloranilin und Benzidin. In schwefelsaurer Lösung resultierte etwas mehr p-Amidophenol. Paranitrotoluol lieferte auf dieselbe Weise 84 % p-Toluidin neben wenig m-Chlor-p-Toluidin

$$\underset{(4)}{CH_3} \cdot C_6H_3 \cdot \underset{(1)}{NH_2} \cdot \underset{(3)'}{Cl}$$

o-Nitrotoluol 90 %, o-Toluidin neben wenig o-Tolidin

$$\begin{matrix}(3)CH_3 \\ (4)NH_2\end{matrix} > C_6H_3 \underset{(1)}{—} C_6H_3 < \begin{matrix}CH_3(3) \\ NH_2(4)'\end{matrix}$$

p-Chlor-o-Toluidin $\underset{(2)}{CH_3} \cdot C_6H_3 \cdot \underset{(1)}{NH_2} \cdot \underset{(4)}{Cl}$ und Amidokresol $\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_3 \cdot \underset{(2)}{CH_3} \cdot \underset{(4)}{OH}$. In schwefelsaurer Lösung entstand bedeutend mehr Amidokresol (bis 40 %). Aus m-Nitrotoluol wurde 80 % m-Toluidin neben p-Chlor-m-Toluidin $\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_3 \cdot \underset{(2)}{CH_3} \cdot \underset{(4)}{Cl}$ in salzsaurer Lösung erhalten. Wurde mit einer Bleikathode in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung bei Stromdichten von 3 bis 6 Amp. pro qdm und 5 Volt Spannung gearbeitet, so resultierten aus Nitrobenzol und den drei Nitrotoluolen die betreffenden Amine als Sulfate in sehr guter Ausbeute.

### Theorie der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung.

Von den Theorien, welche die elektrolytische Reduktion der Nitrogruppe in saurer Lösung betreffen, sind die von Löb und von Haber zu nennen. Löb (Vgl. Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse organischer Verbindungen, Halle 1899) legt seinen Anschauungen über die Reduktionserscheinungen die Theorie der elektrolytischen Dissociation zu Grunde, Haber (Zeitschr. f. Elektroch. 1898, 506) macht auf Grund eingehender Versuche die Bildung jeder Reduktionsphase von einem bestimmt begrenzten Kathodenpotential abhängig.

Die von Löb vertretene Theorie ist folgende: Bei der Reduktion in saurer Lösung treten die von der Säure gebildeten Wasserstoff-Ionen, welche der Theorie der elektrolytischen Dissociation gemäss schon als solche in der Lösung vorhanden sind, nach Abgabe ihrer elektrischen Ladung als reduzierendes Agens auf. Der an der Kathode abgeschiedene Wasserstoff hat nun das Bestreben, mit den Sauerstoffatomen der Nitrogruppe als Wasser auszutreten, und es können auf diese Weise Nitroso-, Azoxy- und Azokörper entstehen, wie die experimentelle Beobachtung auch bestätigt. Betrachtet man stets zwei Moleküle der Nitroverbindung als an der Reaktion beteiligt, so entsteht bei Auslösung eines Sauerstoffatomes eine Klasse von Verbindungen, die unbekannt ist, jedoch als niedrigste Reduktionsphase des Nitrokörpers gelten könnte. (R bedeutet irgend ein aromatisches Radikal.)

$$\begin{matrix}RNO_2 \\ RNO_2\end{matrix} + H_2 = H_2O + RN = \begin{matrix}OO \\ O\end{matrix} = NR.$$

Werden aus zwei Molekulen des Nitrokörpers zwei Sauerstoffatome losgelöst, so resultiert die Nitrosoverbindung:

$$\frac{RNO_2}{RNO_2} + 4H = 2H_2O + 2R \cdot NO$$

und bei Entfernung von drei Sauerstoffatomen der Azoxykörper:

$$\frac{RNO_2}{RNO_2} + 6H = 3H_2O + RN \overset{O}{\triangle} NR.$$

Schliesslich bei Entziehung aller Sauerstoffatome bilden sich aus zwei Molekülen des Nitrokörpers die beiden Reste RN = NR, welche nach Abgabe ihrer elektrischen Ladung zum Azokörper zusammentreten:

$$\frac{RNO_2}{RNO_2} + 8H = 4H_2O + RN = NR.$$

Damit sind jedoch nicht alle Reduktionsphasen erschöpft. Im Bereiche der Möglichkeit liegt ferner die Bildung von Hydroxylamin-, Hydrazo- und Amidokörpern, denn die sich fortwährend erneuernden Wasserstoffatome werden den Nitroso-, Azoxy- und Azokörper noch weiter reduzieren resp. sich an letztere anlagern. Auf diese Weise entsteht durch Anlagerung von Wasserstoff an den Nitrosokörper die Hydroxylaminverbindung

$$RNO + 2H = RNH \cdot (OH).$$

Tritt an den Azoxykörper ein Wasserstoffmolekül, so müsste sich eine Verbindung folgender Konstitution bilden:

$$RN \overset{O}{\triangle} NR + 2H = RN < \overset{O}{\underset{H\ H}{}} > NR.$$

Dieselbe wäre als Hydroverbindung des Azoxykörpers resp. Anhydrid der Hydroxylaminverbindung aufzufassen. Ein solcher Körper ist jedoch bislang in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber in Form ihres Natriumsalzes in dem von Löb (Ber. der D. Ch. Ges. 1897, 1572) dargestellten Hydrazoxybenzolnatrium:

$$C_6H_5N < \overset{O}{\underset{Na\ Na}{}} > NC_6H_5.$$

Lagern sich an dem Azokörper zwei Wasserstoffatome an, so entsteht die Hydrazoverbindung

$$RN = NR + 2H = RNH - HNR$$

und bei Anlagerung von vier Wasserstoffatomen der Amidokörper:

$$RN = NR + 4H = 2RNH_2.$$

Aus dem Vorstehenden erhellt, dass das Wesen der Reduktion in saurer Lösung auf Sauerstoffentziehung und Wasserstoffaddition, welche sich an der Nitrogruppe vollziehen, beruht. Die Wasserstoffaddition an den Nitroso-, Azoxy- und Azokörper sieht Löb als die typische Reduktion in saurer Lösung, gekennzeichnet durch die Eigenschaft der Säuren, Wasserstoff-Ionen zu bilden, an. Durch richtige Wahl der Versuchsbedingungen unter Berücksichtigung der Natur des zu reduzierenden Körpers hat man es bis zu einem gewissen Grade in der Hand, jede Reduktionsphase zu fixieren. Wird in schwach saurer Lösung, welche nur wenig Wasserstoff-Ionen bilden und infolgedessen wenig molekularen Wasserstoff in Reaktion bringen kann, reduziert, so bleibt die Reduktion meistens in den ersten Phasen stehen, man erhält das Hydroxylaminderivat. In stärker sauren Lösungen wie konz. Essigsäure, welche verhältnismässig auch noch schwach dissoziiert ist, geht die Reduktion gewöhnlich bis zum Hydrazokörper. Starke Säuren wie Salzsäure und Schwefelsäure führen die Reduktion fast immer bis zum Amidokörper, wenn das Reduktionsprodukt nicht schon im Laufe der Elektrolyse der reduzierenden Wirkung des Stromes durch andere Einflüsse, z. B. Umlagerung, entzogen wird.

Haber zeigt durch einige Versuche, dass die Bildung der Reduktionsprodukte nicht, wie bisher angenommen wurde, von der Stromdichte und dem Elektrodenmaterial, sondern vom Potential der Elektrode abhängt. Er unterwirft zu diesem Zwecke die alkoholisch-schwefelsaure Lösung von Nitrobenzol (25 g Nitrobenzol, 100 g Wasser, 300 g Alkohol und 30 g Schwefelsäure) der elektrolytischen Reduktion mittelst einer platinierten Platinelektrode und misst die verschiedenen Kathodenpotentiale mit Hilfe einer Zehntelnormalelektrode. Die platinierte Platinelektrode wird durch kathodische Polarisation, welche durch eine regulierbare Stromquelle von aussen bewirkt wird, allmählich immer negativer, mithin wächst ihre Reduktionsenergie auf den Nitrokörper. Es leuchtet infolgedessen ein, dass die Innehaltung eines bestimmten Kathodenpotentiales mit seiner begrenzten Reduktionsenergie im Gefolge die Festhaltung einer bestimmten Reduktionsphase gestattet.

Haber erhielt nun bei einem Versuche auf diese Weise durch Anwendung eines bestimmten Kathodenpotentials gegen die Zehntelnormalelektrode neben Azoxybenzol hauptsächlich p-Amidophenol und p-Phenetidin. Letztere verdankten ihre Bildung dem Phenylhydroxylamin, welches also intermediär gebildet und durch die Säure umgelagert sein musste:

$$C_6H_5\ NH(OH) = p\text{-}NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \text{ resp.}$$
$$p \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5.$$

Das Azoxybenzol war dagegen aus Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin sekundär entstanden

$$C_6H_5 \cdot NO + C_6H_5\ NH(OH)$$
$$= C_6H_5\ N \overset{O}{\diagup\diagdown} NC_6H_5 + H_2O$$

durch Kondensation, eine Reaktion, welche von Bamberger schon vorher beobachtet worden ist. Die überwiegende Bildung von p-Amidophenol resp. Phenetidin findet ihre Erklärung darin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin in saurer Lösung sehr gering ist, und mithin der grössere Teil des letzteren durch die Säure umgelagert wird. Dass das Nitrosobenzol bei diesen Versuchen Haber's thatsächlich als Zwischenphase auftrat, konnte er durch Reduktion einer sauren Nitrobenzollösung unter Zusatz von Hydroxylamin und α-Naphthylamin beweisen.

Hierbei bildete sich Benzolazo-α-Naphthylamin, ein Farbstoff, welcher sich durch seine Eigenschaften erkennen liess.

$$C_6H_5 \cdot NO + NH_2(OH) + C_{10}H_7NH_2$$
$$= 2H_2O + C_6H_5N = N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2.$$

Benzolazo-α-Naphthylamin

Haber konstatierte fernerhin, dass das Auftreten von Benzidin und Anilin bei der Reduktion folgendermassen zu erklären ist:

Das Azoxybenzol wird weiter reduziert zu Hydrazobenzol, welches sich infolge des Einflusses der Säure in Benzidin umlagert:

1) $C_6H_5N \overset{O}{\diagup\diagdown} NC_6H_5 + H_4$
$= H_2O + C_6H_5NH - HNC_6H_5$,

$C_6H_5NH - HNC_6H_5$

2) $= NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot NH_2$.
(1) (4) (1)

Das Anilin wird zum Teil aus Phenylhydroxylamin, zum Teil aus Hydrazobenzol in geringer Menge durch Reduktion gebildet:

1) $C_6H_5 \cdot NH(OH) + 2H = H_2O + C_6H_5 \cdot NH_2$.
2) $C_6H_5NH - NHC_6H_5 + 2H = 2C_6H_5NH_2$.

Mit Rücksicht auf diese Thatsachen hat Haber nun ein Reduktionsschema für die Reduktion in saurer Lösung aufgestellt, welches die Vorgänge in klarer Weise auseinandersetzt und nach den experimentellen Beobachtungen allgemeine Giltigkeit erlangt hat. Die senkrechten Pfeile bedeuten rein elektrische Reduktionsvorgänge, die schrägen rein chemische Reaktionen:

$C_6H_5NO_2$
↓
$C_6H_5 \cdot NO$ ↘
↓ $C_6H_5N \overset{O}{\diagup\diagdown} NC_6H_5$
$C_6H_5NH(OH)$ ↗ ↓
$C_6H_5 \cdot NH - NH \cdot C_6H_5$

$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ ↙
$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ ↙ ↓ ↓ $C_6H_5NH_2$ ↘ $NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4NH_2$.

Es waren nun noch die Anschauungen zu erwähnen, welche sich Chilesotti (Ztschr. f. Elektroch. 1901, 768) über die elektrolytische Reduktion der Nitrokörper in saurer Lösung bei Gegenwart von Salzen des Zinns, dreiwertigen Eisens, Kupfers und dreiwertigen Chroms, resp. bei Verwendung von Blei- oder Zinkkathoden, macht (Boehringer & Söhne, D. R. P. 116942 u. 117007; Elbs & Silbermann, Ztschr. f. Elektroch. 1901, 589). Die Versuchsbedingungen, welche Chilesotti bei der Beobachtung der Vorgänge dieses Verfahrens innehielt, waren folgende: Er reduzierte den Nitrokörper in einer Emulsion in Säurelösungen, und zwar in verdünnter Form, um Umlagerung und damit verbundene Entziehung von der reduzierenden Wirkung des Stromes zu vermeiden. Als Kathode diente ein Nickeldrahtnetzcylinder, die Stromdichte betrug konstant 10—12 Amp. pro qdm und die Spannung 5—6 Volt, ausserdem wurde der Kathodenflüssigkeit eine geringe Menge Zinn- oder Kupfersalz hinzugefügt. Die elektrolytische Reduktion verlief glatt, oft ohne Spur von Wasserstoffentwicklung bis zum Schlusse, und lieferte, wie eine Tabelle zeigt (Ztschr. f. Elektrochem. 1901, 770), aus verschiedenen Nitrokörpern, wie Nitrobenzol, o-Chlornitrobenzol, m-Nitranilin, p-Nitrotoluol und o-Nitrotoluol, die betreffenden Amine in einer Material- und Stromausbeute, welche fast den theoretischen Wert erreichten. Chilesotti konnte nun beobachten, dass sich das Nickeldrahtnetz zu Beginn der Elektrolyse mit schwammigem Zinn resp. Kupfer bedeckte, und zwar lösten sich letztere abwechselnd auf und schlugen sich kathodisch wieder nieder. Auf dieser Thatsache, welche auch im Boehringer'schen Patente erwähnt wird, beruht nun der Umstand, dass bei Gegenwart geringer Mengen Metallsalz im Elektrolyten grosse Mengen des Nitrokörpers ohne erneuten Zusatz von Metallsalz reduziert werden können. Wird nämlich bei Gegenwart von Metallsalz reduziert, so lässt sich in der Lösung kein

Metall nachweisen, wenn aller Nitrokörper reduziert ist; bei erneutem Zusatz, ohne den Strom zu unterbrechen, ist jedoch sofort wieder Metallsalz in dem Elektrolyten vorhanden.

(Schluss folgt.)

---

## FORTSCHRITTE IN DER ALUMINIUM-INDUSTRIE.

Professor L. Tetmajer in Zürich veröffentlichte Ende vorigen Jahres die Resultate der in der Materialprüfungs-Anstalt am Polytechnikum in Zürich ausgeführten Versuche mit Aluminium und dessen Legierungen. Die Versuche geschahen im Auftrage und auf Kosten der Aluminium-Industrie-Gesellschaft zu Neuhausen.

In Aussicht genommen war je eine Versuchsreihe mit 10-, 7,5- und 5 prozentiger Aluminiumbronze. In jeder dieser Versuchsreihen sollte der Einfluss eines Zuschlages zur Legierung von 0,5 bis 10 % Silicium, 0,5 bis 20 % Eisen und 30 bis 90 % Zink festgestellt werden. Die Prüfung der einzelnen Legierungen wurde sowohl im gegossenen, als auch im gewalzten und gezogenen Zustande derselben beabsichtigt. Dem umfassenden Versuche sollte ein kleinerer Versuch vorausgehen, welcher nur den Zweck einer allgemeinen Orientierung über die Eigenschaften des Aluminiums und seiner Legierungen hatte und nur in der Qualitätsbestimmung gegossenen Materials durch Zerreissprüfungen bestand.

Die planmässigen Prüfungen und Feststellungen wurden, soweit das Material dazu geliefert worden, in der Anstalt des Polytechnikums ausgeführt, mit Ausnahme der Torsionsversuche und der Ermittelung der dynamischen Festigkeitsverhältnisse. Hierfür war die genannte Versuchsanstalt nicbt eingerichtet. Die Torsionsversuche übernahm Professor Bauschinger in München, während Professor Martens in Charlottenburg die dynamischen Festigkeitsversuche ausführen liess. Professor Dr. Lunge leitete die chemiscb-analytischen Arbeiten.

Der auf sehr breiter Basis aufgestellte Versucbsplan ist später erheblicbeingeschränkt worden. Zu dem Hauptversuche (umfassende Versuchsreibe) ist ausser Rein-Aluminium und Kupfer nur Aluminiumbronze mit einem zwischen 11 und 4,5 % variierenden Gehalte an Aluminium herangezogen worden. Der Gehalt der Aluminiumbronze an Eisen liegt zwischen 0,2 und 1,5 %, oder an Silicium zwischen 0,7 und 2,7 %.

In der umfassenden Versuchsreibe ist nur die erste Serie — gegossene Barren aus Aluminium und Aluminiumbronze — vollständig durchgeführt worden. Die Serie der Versuche mit gewalztem Materiale erscheint bereits unvollständig, und die dritte Versuchsserie des Arbeitsplanes — gezogenes Material — ist garnicht ausgeführt worden, weil sich bei der Entwickelung eines für Aluminiumbronze geeigneten Giessverfahrens unüberwindliche Schwierigkeiten herausstellten. Die fabrikationsmassige Herstellung von Formgussstücken aus Aluminiumbronze ist bisher nicht gelungen, weil die mit in die Form gelangenden Oxyde, sowie die starke Kontraktion des Metalles bei Erstarren und andere Ursachen die Erzielung eines dichten Gusses vereiteln. Dagegen dürfte die gewalzte Aluminiumbronze wegen ihrer bervorragenden Festigkeitseigenschaften, ihrer vorzüglichen Schmiedbarkeit, Bearbeitungsfähigkeit, Seewasserbeständigkeit u. s. w. von nicbt zu unterschätzender Bedeutung sein, wohl geeignet, den Bedarf der Industrie an Aluminium zu steigern.

Die Versuche hatten folgende Ergebnisse: Mit wachsendem Gebalte an Aluminium steigt die Festigkeit des Messings zuerst und fällt darauf wieder. Das Maximum an Festigkeit ist bei den weicheren Legierungen mit etwa 3,4 %, bei den härteren mit etwa 1,4 % Aluminium erreicht worden. Die Bruchdehnung des Messings fällt mit wachsendem Gehalte an Aluminium. Sie wird bei mehr als 2 % Aluminium schon unzulässig gering. Ob dieselbe bei weiterem Wachsen des Aluminiums wieder steigen würde, lassen die ausgeführten Versuche nicht ersehen. Silicium wirkt erheblich auf Erhöhung der Festigkeit und Herabsetzung der Bruchdehnung. Der Eisengehalt ist nicht so verschieden, um einen Einfluss auf die Eigenschaften der Legierungen erkennen zu lassen. Einen Einfluss der verschiedenen Zusammensetzung der Legierungen auf die Festigkeitseigenschaften derselben ist daraus zu erkennen, dass die Festigkeit mit der Erhöhung des Aluminiumgebalts von 5 auf 10 % wächst,

während die Bruchdehnung abnimmt. Im gleichen Sinne wirkt der Zusatz von Eisen und Silicium.

Ferner ist zu ersehen, dass die 10proz. Aluminiumbronze schon mit einem Eisen- und Siliciumgehalte von zusammen 1,5 % für praktische Verwendungszwecke zu spröde wird, wie das aus den geringen Bruchdehnungen der Zerreissproben und besonders aus den Schlagzugprüfungen, sowie den technologischen Kaltbruchproben hervorgeht. Bei den Kaltbruchproben haben gewisse Aluminiumbronzen gute Zähigkeit gezeigt, was mit den Bruchdehnungen der Zerreissproben in Uebereinstimmung steht. Die technologischen Rotbruchproben liessen eine vorzügliche Zähigkeit fast aller untersuchten, auf etwa 600° C. angewärmten Aluminiumbronzen erkennen. Die Schmiedeproben mit gegossenem Materiale ergaben folgendes Resultat: Rein-Aluminium ist kalt schmiedbar; Aluminiumbronzen sind es im allgemeinen ebenfalls, jedoch nimmt bei diesen die Kaltschmiedbarkeit bei wachsendem Gehalte an Aluminium ab und wird bei etwa 10 % Aluminium gleich Null. Ein Siliciumgehalt von 2—3 % macht die Bronzen im kalten Zustande spröde und unbildsam, sofern der summarische Gehalt an Aluminium und Silicium 8,5 % überschreitet. Im warmen Zustande sind die Aluminiumbronzen plastisch, weich, bildsam und daher vorzüglich schmied- und walzbar; sie genügen beim Strecken, Ausbreiten, Spalten, Lochen u. s. w. den höchsten Anforderungen. Die günstigste Schmiedetemperatur ist die helle Kirschrotglut. Wachsender Aluminium- und Siliciumgehalt ermässigt die erforderliche Schmiedetemperatur. Bei den Abnutzungserprobungen durch Schleifen auf einer gut und dauernd geölten gusseisernen Scheibe zeigten die härteren Aluminiumbronzen mit weniger als 89,6 % Kupfergehalt geringeren Gewichtsverlust als zwei gleichzeitig geprüfte Lagermetalle. Bei den weicheren Aluminiumbronzen war es umgekehrt. Die Aluminiumbronzen mit weniger als 6 % Aluminium liefen rasch warm und schmierten stark. Hiernach wäre die Verwendung von harter Aluminiumbronze als Lagermetall nicht ausgeschlossen.

Das gewalzte Material zeigt bei denjenigen Aluminiumbronzen die günstigsten Festigkeitseigenschaften, deren summarischer Gehalt an Aluminium und Silicium zwischen 8 und 10 % liegt. Bei mehr als 10 % werden die Legierungen zu spröde, unter 8 % bleibt die Festigkeit niedrig. Der Einfluss des Eisens tritt wenig hervor. Diejenigen Aluminiumbronzen, die bei den Zerreissprüfungen die grössten Bruchdehnungen ergaben, erwiesen sich auch bei den technologischen Kaltbruchproben als am zähesten. Bei den Rotbruchproben wurden alle Stäbe um 180° gebogen und in der Biegung vollständig zusammengedrückt. Dabei zeigten sich nur in zwei Fällen Spuren von Querrissen.

Seit den Versuchen sind in der Darstellung der Aluminiumbronze nicht unerhebliche Fortschritte gemacht worden. Die Qualität ist namentlich durch die Verwendung sehr reiner Metalle zum Legieren gehoben worden, während ein grösserer oder geringerer Zusatz von Eisen es ermöglichte, die Festigkeit auf das gewünschte Mass zu bringen, ohne dass die Bruchdehnung allzu sehr herabging. Bei grösseren Gussblöcken zeigen sich auch jetzt noch häufig Lunker und Blasen, die meistens einen unganzen Kern der ungewalzten Stangen zur Folge haben. Vielleicht wird sich dieser Uebelstand dadurch beseitigen lassen, dass man den Block bald nach erfolgtem Gusse bis zum Erkalten unter hydraulischen Druck setzt.

## REFERATE.

**Ueber die elektrolytische Darstellung der zusammengesetzten Halogene und Acetone.** A. Richard (L'Electrochimie, 1902, I.)

Wenn man einen elektrischen Strom durch ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Aceton hindurchgehen lässt, so erhält man nach Verlauf einer gewissen Zeit eine dampfende Flüssigkeit, die sehr intensiv auf die Augen einwirkt. Diese Flüssigkeit ist das Monochloraceton. ($CH_3 - CO - CH_2 Cl$.)

Eine anologe Reaktion erfolgt, wenn der elektrische Strom durch ein Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Aceton hindurchgeht. In diesem Falle entsteht das Monobromaceton. ($CH_3 - CO - CH_2 Br$.)

Diese beiden Reaktionen, die bereits von einigen Chemikern angedeutet wurden, sind noch nicht systematisch untersucht worden. Der Verfasser giebt darüber folgende Ausführungen:

I. Monochloraceton. Bei der Herstellung

des Monochloracetons bin ich dazu geführt worden, die verschiedenen Eigentümlichkeiten des Experimentes zu untersuchen: nämlich, Intensität des Stromes, Dichtigkeit des Stromes an den Elektroden, Temperatur, Zusammensetzung des Elektrolyten, Wirkung des Wasserstoffes auf die Produkte der Reaktion.

Ich habe nun folgende Beobachtungen gemacht:

1. Der Nutzeffekt, aus dem Verhältnis des freigewordenen Chlors und des Stromes berechnet, wächst mit der Intensität des Stromes, so gross auch der Ueberschuss von Aceton sein mag; wenn aber das Aceton in zu geringer Menge vorhanden ist, so entstehen grosse Chlorverluste.

Gute Resultate habe ich bei 3 Volumina Aceton und 2 Volumina Chlorwasserstoffsäure erhalten.

2. Wenn die Dichtigkeit an der Anode sich vermindert, wird der Nutzeffekt grösser; man muss daher eine Anode mit grosser Oberfläche nehmen.

3. Der Nutzeffekt und auch die Reinheit des entstehenden Körpers werden ausserordentlich durch zu grosse Erhöhung der Temperatur beeinflusst. Daher ist es vorteilhaft, das den Elektrolyten enthaltende Gefäss durch frisches Wasser beständig zu kühlen.

4. Der entsprechende Wasserstoff, der sich auf der Kathode absetzt, ist fast ohne Einfluss auf den Nutzeffekt, wenn man zwei gleiche Elektrolyten vornimmt, derart, dass bei der einen, die beiden Elektroden in dasselbe Gefäss tauchen und bei der andern die beiden Elektroden durch ein poröses Gefäss von einander getrennt sind.

In beiden Fällen war der Nutzeffekt kaum verschieden. Eine weitere Bestätigung von dieser schwachen Wirkung des Wasserstoffes gab mir die Anwendung der Methode von Oettel*). Es genügt, den am Gefäss sich niederschlagenden Wasserstoff wieder aufzufangen und sein Volumen mit demjenigen des Explosivgemenges zu vergleichen, das man durch ein in den Stromkreis geschaltenes Voltameter erhält. Ich habe fast sämtlichen Wasserstoff aufgefangen, den die theoretische Berechnung ergab.

II. Monobromaceton. Die bei dieser Untersuchung sich ergebenden Resultate sind im Grossen und Ganzen mit der vorigen identisch. Daher will ich mich mit den Unterschieden begnügen.

Hier hat man nicht das Elektrolytgefäss abzukühlen, sondern es ist vorzuziehen, den Versuch bei einer Temperatur von 35 bis 40° C auszuführen. Eine höhere Temperatur verursacht gewöhnlich grosse Acetonverluste.

Ausserdem muss der Wasserstoff teilweise ausserhalb des Recipienten sich niederschlagen, in welchem sich das Monobromaceton bildet. Andernfalls weist die Methode von Oettel bedeutende Unterschiede zwischen dem aufgefangenen und dem theoretisch berechneten Wasserstoff auf. Der fehlende Wasserstoff hat teilweise das entstehende Monobromaceton reduziert und infolgedessen den Nutzeffekt stark vermindert. R.

*) Oettel, Zeitschr. für Elektrot. u. Ech. p. 354. 1894.

**Modifikationen der elektrolytischen Zelle mit Quecksilber-Kathode.** (Electrical World & Engineer, 50. 24. 8.)

In jüngster Zeit sind mehrere Formen von elektrolytischen Zellen erfunden worden, die zur Darstellung des Chlors und Ätzkali mittels einer Quecksilberkathode dienen sollten. Die diesbezüglichen Patente sind ausgestellt auf Josiah W. Kynaston in Liverpool, England; John F. Kelly in Pittsfield, Mass; Henry S. Anderson in Springfield, Mass. und Brodde E. F. Rhodin in Sault St. Marie, Canada. Alle diese Zellen dieser Erfinder sollen, obwohl in der Form durchaus verschieden, dem thatsächlichen Mangel an einem für commercielle Zwecke brauchbaren Apparate abhelfen.

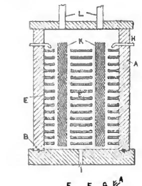



Fig. 2 und 3. Zelle von Kynaston.

Kynaston verfolgt den Zweck, die Oberfläche der Quecksilberkathode bis zur äussersten Grenze zu vergrössern. Er erreicht dies dadurch, dass er eine Reihe von vertikalen Kohlenanoden durch übereinanderliegende horizontale Troge anbringt, die auf eine einheitliche Tiefe von ¹/₂ Zoll ausgehöhlt sind, welche Aushöhlungen Quecksilber aufnehmen und an den entgegengesetzten Enden durch Oeffnungen mit einander in Verbindung stehen, durch welche das beständig in den obersten Trog eingefüllte Quecksilber auf den darunter befindlichen tropfen und von dem untersten auf den Boden der Zelle gelangt, von da herausgenommen, von dem Natrium gereinigt und wieder zurückgegossen werden kann.

Um eine konstante Tiefe des Quecksilbers in den Trögen zu erhalten, ist jede Oeffnung von einer ³/₈ Zoll betragenden Erhöhung umgeben.

Fig. 2 u. 3 stellen diese Konstruktion dar. A ist die aus Schiefer oder ähnlichem Gestein bestehende Zelle mit den zum Abdichten vor-

gesehenen Nuten B. K sind die Kathoden, L L die Einlass- und Ausslassrohre für die Chloridlösung, welche gleichzeitig zum Abführen des Chlors dienen, und H J die Einlass- bezw. Auslassöffnungen für das Quecksilber. E E stellen die Stein- oder Schiefertröge für die flüssige Kathode dar, welche, wie oben beschrieben, ausgehöhlt und mit den Erhöhungen F u. G versehen sind, wie Fig. 3 zeigt.

Der Reinigungsapparat, der Kynaston im Januar dieses Jahr patentiert wurde, ist der Form nach im wesentlichen identisch mit dieser elektrolytischen Zelle, nur dass die Kohlen durch

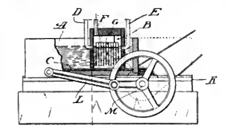



Fig. 4. Zelle von Kelly.

rechteckige Gefässe aus starkem Eisendrahtnetz ersetzt sind. Diese stehen mit dem Amalgam in den Trogen in leitender Verbindung, welche in diesem Falle als Anoden wirken, und bilden bekanntlich eine Voltazelle von beträchtlicher Energie.

Diese Konstruktion lässt eine bedeutende Vergrösserung der Kathodenoberfläche zu, doch sind die relativen Lagen der Elektroden derart, dass jeder von ihnen erhaltene Vorteil wiederum

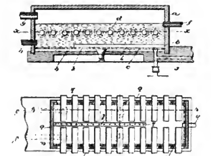


Fig. 5 und 6. Zelle von Anderson.

neutralisiert würde. Solche Ungleichheiten in der Stromdichte, wie sie aus der plötzlichen Abweichung von der einfachen Regel der Parallelschaltung folgen müssen, würde bei jedem Platierungs- oder Reinigungsprozess verhängnisvoll sein, und es hat nicht den Anschein, warum auf eine geeignete Stromverteilung über eine Quecksilberkathode weniger Sorgfalt verwendet werden sollte. Die Konstruktion ist überdies für die rasche Entfernung des frei gewordenen Chlors aus der Nachbarschaft der geladenen Kathode ungünstiger. In beiden Hinsichten scheint der Apparat recht ernsthafte Fehler zu besitzen.

In der Schüttelzelle des Castnertyps wird das Natrium, obwohl es ursprünglich auf die oberste Fläche der Quecksilberkathode niedergeschlagen ist, über den ganzen Metallkörper verteilt, weniger vielleicht durch einfache Diffusion, als durch die rollende Bewegung, welche durch den Strom des Quecksilbers aus der Zersetzungs- nach der Oxydationskammer entsteht. Dies vergrössert die Zeitdauer, welche zur vollständigen Oxydation des Natriums in der letzten Kammer notwendig ist, und der Zweck des Kelly'schen Apparates ist, diese Vermischung des Amalgams

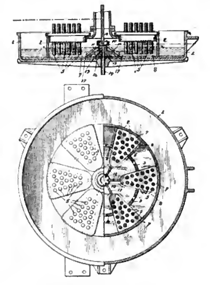


Fig. 7 und 8. Zelle von Rhodin.

und des Quecksilbers dadurch zu verhindern, dass das erstere als auf dem letzteren schwimmender Ueberzug bei Anwesenheit von Wasser übertragen wird.

Diese Zelle ist in Fig. 4 dargestellt. Dieselbe besteht aus einer stationären umgestülpten Glocke B, die von einem geeigneten (nicht gezeichneten) Rahmen getragen wird und einer Kohlenanode G, die Röhren D u. E zum Füllen und Entleeren der Chloridlösung und die Oeffnung F für das entweichende Chlor besitzt. Das umgebende Gefäss A ist auf einer horizontalen Gleitbahn K montiert. Die hin- und hergehende Bewegung des Gefässes A erfolgt mittels des Rades M und der Zugstange L.

Die Quecksilberkathode C bedeckt den Boden des Gefässes und wirkt in der gewohnlichen Weise als Trennungsglied zwischen der Salzlosung in der Glocke B und dem Wasser in dem ausseren Gefass. Die langsame horizontale Bewegung des Gefässes trägt das Amalgam von der elektrolytischen Zelle nach der Combinierungs-Kammer bei geringster Storung.

Dieser Gedanke ist jedoch nicht neu. Die sich drehenden Zellen von Kellner & Rosenbaum erzielen dasselbe Ergebnis dem Wesen nach in derselben Weise. Der Unterschied besteht in der Veränderung der neuen Zelle mit dem folgerechten scharfen Anhalten am Ende eines jeden Hubes, nämlich des schweren bewegenden Metalls und in gewissen nicht näher beschriebenen Vorteilen, die sich daraus ergeben.

Andersons Absicht besteht darin, die Wiederlosung des niedergeschlagenen Natriums durch den Elektrolyten in der Zersetzungskammer

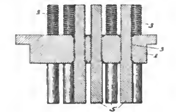


Fig. 9. Anoden der Rhodinzelle.

der Zelle auf ein Minimum zu beschranken, — eine Reaktion, die zur Bildung von Hypochloriten Veranlassung giebt und indirekt zur beträchtlichen Zerstorung der Kohlen und zur Verdünnung des Chlors durch Kohlendioxyd heiträgt, wodurch sein Wert zur Herstellung des Bleichpulvers sehr vermindert wird.

Da er annahm, dass diese störende Oxydation des Natriums bewirkt wurde weniger durch den Hauptkorper des Elektrolyten, der über dem Quecksilber sich befindet, als durch den dünnen Ueberzug der Flüssigkeit zwischen der unteren Fläche des Metalles und dem Zellenboden herrührte, wandte er ein sehr durchgreifendes und originelles Mittel zur Beseitigung dieses Uebelstandes an. Fig. 5 u. 6 zeigen Andersons modifizierte Zelle in vertikalem und horizontalem Schnitt. Der Apparat ist eine geschlossene Zelle a mit Einlassoffnung f und Auslassoffnung h für den Elektrolyten, mit dem Gasabzugsrohr g. Die Anoden d werden quer eingesetzt. Die Quecksilberkathode c tritt bei j ein, fliesst um eine centrale Wand l und gelangt bei j¹ nach dem Reinigungsapparat. Die Neuheit liegt in dem Zellenboden, welcher aus der porosen Platte b, (vorzugsweise aus Rohrenthon,) besteht, und an der Seite und in der Mitte mit Flanschen oder Vorsprüngen versehen ist, welche sich etwas unter die Fläche des Quecksilbers erheben. Diese hervorstehenden Teile der Platte sind durch zahlreiche vertikale Kanäle R durchbohrt. Diese Konstrucktion bewirkt, dass der Elektrolyt durch diese Kanäle und durch die porose Bodenplatte unter die untere Fläche der Kathode treten kann und daher mit dieser Flache eine elektrolytische Verbindung herstellt, die ausreicht, dem Losungsdruck des Natriums das Gegengewicht zu halten.

Jeder, der mit den Castnerschen Zellen vertraut ist, hat bemerkt, wie schnell die Platten unterhalb des Quecksilbers zerstört werden. Wenn man annimmt, dass dies zum grossen Teil durch die Bildung von Aetznatron durch Zwischenreaktion des im Quecksilber gelösten Natriums und der Feuchtigkeit, welche von den Bodenplatten absorbiert wird, und des darüberliegenden flüssigen Metalls geschieht, so würde es scheinen, dass das vorgeschlagene Mittel — den Strom nach der unteren Fläche des Quecksilbers zu leiten und dadurch die ganze Fläche zur Reduktion geeignet zu machen — als ein sehr wirksames sich erweisen würde.

Die Zelle, die von B. E. F. Rhodin erfunden und von ihm an die American Alkali Company, Camden N. J. abgetreten ist, ist von derselben Form, welche für die neue Anlage zu Sault Ste. Marie, Canada, benutzt wurde, und ist eine Modifikation der wohlbekannten von J. G. A. Rhodin, Manchester, England, erfundenen Zelle. Fig. 7. u. 8 zeigen die allgemeinen Formen des Apparates. 1 ist ein offener eiserner Behälter für die Quecksilberkathode und das zur Oxydation des Natriums erforderliche Wasser, und 2 eine innere drehbare Zelle aus glasiertem Thon, welche die Anoden 5 trägt und mit zu elektrolysierendem Natriumchlorid angefüllt ist. Die Anoden sind, wie Fig. 8 zeigt, in einer Anzahl von einander getrennten Abteilungen 7 radial angeordnet; jede Anode taucht in das Quecksilber und dient als Verbindungsglied zwischen Wasser und Salzlösung. Der Elektrolyt wird durch das centrale Rohr in das becherformige Gefäss eingeführt und gelangt von da durch radial angeordnete Rohren 11 direkt nach den Zonen 17 des stärksten Niederschlags unter die Anoden. Die entweichende Flüssigkeit gelangt durch Oeffnungen 13 und 14 aus der Zelle.

Die ringförmige Nute und Flansche 15 16 vervollständigen die Trennung zwischen den Flüssigkeiten im inneren und äusseren Gefässe.

Die Anoden, welche in Fig. 9 in grosserem Massstabe dargestellt sind, bestehen aus Blöcken 1 aus Graphitkohle mit Graphitkohlenstange 5, deren untere Enden die wirksamen Anodenflächen bilden. Die Stangen sind in den Blöcken mittels Gewinden eingeschraubt, um einerseits eine innige Berührung zu erzielen, andererseits die Moglichkeit zu haben, die Kohlen in der Langsrichtung verstellen zu konnen. Eine geringe Drehung der Glocke 2 bringt jeden Oberflachenteil des Quecksilbers abwechselnd unter die Anoden, wodurch dasselbe sich mit Natrium verbindet und zu seiner Reinigung mit Wasser in Verbindung kommt.

Diese Zelle ist das Gegenteil der Kynastonschen Zelle, welche für hohe Stromdichten geeignet

ist, um eine grosse Abscheidung pro Quecksilbereinheit zu erzielen. Die frühere Rhodinzelle hat dieses Ergebnis bereits erzielt, und die gegenwärtige modifizierte Konstruktion, wobei ein genügend konzentrierter Elektrolyt in den Zonen der grossten Reaktion gesichert wird, stellt ebenfalls eine weitere Verbesserung dar.

**Die Elektrolyse von geschmolzenen Alkalichloriden.** (Engineering, 18. 9. 42.)

Es ist seit langem bekannt, dass das aus der Elektrolyse von geschmolzenem Natriumchlorid gewonnene Natrium bei zunehmender Temperatur sich vermindert, und da das Gemisch der Chloride von Natrium und Kalium bei einer bedeutend niederen Temperatur schmilzt, als jedes der beiden Salze besitzt, sind derartige Mischungen verwandt worden.

Wenn die beiden Salze in gleichem Verhältnis verwendet werden, und das Natriumchlorid nachher beständig wieder ersetzt wird, so ergiebt die Elektrolyse ein Natrium, das nicht mehr als 1 °₀ Kalium enthält. Ein derartig beschaffenes Natrium ist für technische Zwecke vollkommen hinreichend. Bei der Untersuchung nach den Ursachen der Natriumverluste verwandte Arthur Fischer an der Technischen Hochschule zu Aachen einen Spezialschmelztiegel. Die beiden Elektroden tauchten direkt in das Salzgemisch, während die Salze durch den elektrischen Strom zum Schmelzen gebracht wurden. Man beobachtete, dass das Natrium nicht an der Kathode sich bildete, sondern an einem Punkte zwischen beiden Elektroden. Der Grund hierfur scheint der folgende zu sein:

Das Freiwerden des Chlors an der Anode ruft einen lebhaften Gegenstrom gegen die Anode in den unteren Schichten der geschmolzenen Masse hervor. Dieser Strom nimmt teilweise die Natrium-Partikel mit sich, — welche, wenn sie einmal zu kleinen Kügelchen sich vereinigt haben, sich nicht so leicht mit dem Chlor oder der Luft verbinden, wie man fürchten konnte, — so dass sie bei Entstehen am unteren Ende der Kathode in einer Kurve abgelenkt werden, und in den Schichten an der Oberfläche zur Kathode zurückzukehren scheinen, so dass man glauben konnte, sie kämen eher von der Anode als von der Kathode.

Um diese Abweichung der Natriumpartikel zu verhindern, umgab Fischer die Kathode mit einer Kappe, die einem Hut ähnlich sah, dessen Rand ein Kühlrohr bildete. Das geschmolzene Salz erstarrt an diesem Ringe und das Freiwerden des Natriums bleiht auf den inneren Raum des Hutes beschränkt. Die ganze Masse neigt indessen zu erstarren.

Wenn aber die Krusten des wiedererstarrten Salzes begonnen hatten, aufzuspalten und sich abzuschälen, wurde das Kupferrohr an Stellen gegenüber der Anode durchfressen, wobei das Kupfer augenscheinlich die Rolle einer zwischengeschalteten Elektrode spielte, an der das Natrium erschien. Daher schien eine Isolation der Kathode am Platz; doch giebt es nun wenige Isolatoren, die in geschmolzenen Salzen brauchbar sind. Hierzu gehort Marmor. Es wurden Marmorplatten in verschiedenen Arten verwandt. Endlich wurden die beiden Elektroden horizontal in einer eisernen Büchse angeordnet, durch welche ein Kühlgefass aus Marmor hindurchging, das ein wenig in die Masse tauchte und letztere kühlte, aber nicht zum Erstarren bringen konnte. Die Anode war eine Kohlenstange; die Kathode ein hohles eisernes Rohr, durch welches das auf dem Salz schwimmende Natrium hindurchfloss.

Diese Anordnung verhinderte die Bildung der zerstorenden Gegenstrome und infolgedessen die Natriumverluste.

Da aber das Natrium sich auf der Oberfläche ausbreitet, wird die Dichtigkeit des Stromes vermindert und damit die Heizkraft derselben. Das Resultat ist, dass das geschmolzene Salz dickflüssig und der elektrische Strom mehr und mehr auf die Nachbarschaft der Anode beschränkt wird. Eine schnelle Entfernung des Natriums ist daher vorzusehen, und Fischer scheint bei dieser Losung sehr erfolgreich gewesen zu sein. R.

**Ein neues Cadmium-Normalelement.** Henry Tinsley (Electrician«, London, u. Ztschr. f. El. Wien. 1902, 5).

Die negative Elektrode dieser neuen Form eines Normalelements besteht (Fig. 10) aus Cadmiumamalgam, in welches ein in eine Glasrohre eingeschmolzener Platindraht taucht; hierauf wird

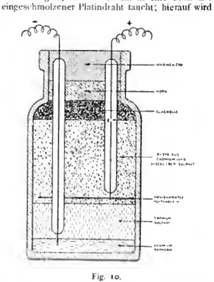



Fig. 10.

eine Schichte von Cadmiumsulfat aufgetragen und dann das Gefäss mit einer Mischung von Cadmium- und Quecksilbersulfat in Form von kleinen Krystallen gefüllt. In dieses Gemenge taucht ein dunnes, amalgamiertes Platinplättchen,

an welches ein dünner Platindraht, der zur positiven Elektrode führt, angeschmolzen ist. Das Gefass wird durch eine Schichte Glaswolle und einen Korkstopsel verschlossen, und als Schutz gegen das Eindringen der Feuchtigkeit mit Marineleim verkittet.

Eine der wichtigsten Anforderungen, welche an Normalelemente gestellt werden, ist die, dass das Element zu jeder Zeit leicht reproduzierbar ist und eine dauernde Konstanz der E. M. K. zeigt, unabhängig von den dabei verwendeten Materialien. Dies scheint bei dem Elemente von Tinsley der Fall zu sein, denn er weist nach, dass die E. M. K. einer grossen Zahl von zu verschiedenen Zeiten hergestellten Elementen, für welche das Material aus verschiedenen Bezugs-Quellen beschaffen wurde, zwischen 1,0190 und 1,0192 V. schwankt.

Tinsley schreibt dies dem Umstande zu, dass als Elektroden durchwegs Platin gewählt

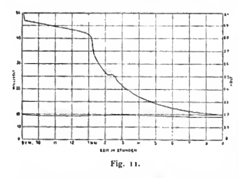


Fig. 11.

wurde und somit jene sekundaren und lokalen Erscheinungen entfallen, welche an der Lotstelle zweier verschiedener Materialien unter dem Einflusse der Salze auftreten.

Um den Verlauf der E. M. K. des Elementes bei der Entladung zu verfolgen, bediente sich Tinsley des Callendar'schen Potentiometers. Das Element wird dabei durch einen Widerstand von 520 Ohm entladen und von den Enden eines Teiles des Widerstandes eine Spannung von 50 Millivolts abgenommen und der Messung unterzogen.

Wie die Kurve (Fig. 11) zeigt, fällt die E. M. K. des Elementes sofort, nachdem der Stromkreis geschlossen worden ist, um nahezu 7 % ab, woraus sich der Strom zu 1,8 Milliampère und der innere Widerstand des Elementes zu angenähert 40 Ohm ergiebt. Während der folgenden vier Stunden nimmt die Spannung allmählich ab, so dass das Element im Mittel einen Strom von 1,6 Milliampère liefert. Von dort an fällt die Spannung rasch ab und erreicht nach 12stündiger Entladung einen konstanten Wert; im selben Verhältnis nimmt der innere Widerstand der Zelle zu. Die Ursache für diese Widerstandszunahme ist in dem Ansetzen von Wasserstoffbläschen an die Elektroden zu suchen; erschüttert man das Element, indem man etwa an den Apparattisch anstösst, so fallen die Bläschen ab, perlen in die Höhe, und der innere Widerstand des Elementes sinkt. Dies kommt in der Kurve durch die Abflachung nach der fünften Entladungsstunde zum Ausdruck. Man kann daraus entnehmen, dass die Art und Weise der Behandlung von grossem Einfluss auf den Zustand der Zelle bleibt.

Aus den Versuchen, welche Tinsley an einer grossen Zahl von solchen Normalelementen vorgenommen hat, schliesst er, dass, wenn die Zelle einmal so lange und mit so starken Stromen entladen worden ist — was in der praktischen Verwendung fast nie eintreten wird — dass ihre Spannung unterhalb des Kniees der Kurve sinkt, sie nicht so leicht wieder ihre ursprüngliche Spannung annimmt. Die Zelle muss dann durch eine neue Flüssigkeit regeneriert werden.

A.

**Formationsverfahren für Sammler.** (Elektrot. Rundschau. 1902. S. 87.)

Dieses neue Verfahren der Sächsischen Akkumulatorenwerke, Aktien-Gesellschaft in Dresden besteht im wesentlichen darin, dass die metallische Bleiplatte zunächst in bekannter Weise als Anode in verdünnter Schwefelsäure formiert wird, wobei sich auf der Oberfläche der Platte durch die Einwirkung der Elektrolyse eine Schicht von Bleisuperoxyd bildet, welche sich durch braune Färbung kenntlich macht. Darauf wird die mit der Bleisuperoxydschicht überzogene braune Platte mit reinem Wasser sorgfältig gewaschen und in ein Bad eingetaucht, welches aus mit reinem Wasser stark verdünnter Salpetersäure besteht. Die Platte wird darin solange belassen, bis die braune Färbung, welche von dem Bleisuperoxyd herrührt, einer grauen Färbung gewichen ist. Darauf wird die Platte aus dem Bade herausgenommen, gewaschen und von neuem als Anode in verdünnter Schwefelsäure der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt (formiert). Durch die erneute Einwirkung des elektrischen Stromes wird auf der Oberfläche der Platte wieder eine braune Bleisuperoxydschicht gebildet. Nachdem die Einwirkung des Stromes lange genug gedauert hat, wird die Platte wieder gewaschen und darauf in ein frisch bereitetes Bad und mit einer geringen Menge Salpetersäure ungesäuertem Wasser getaucht, bis die braune Färbung der Platte verschwunden ist, worauf zweckmässig nach sorgfältigem Auswaschen von neuem formiert wird.

Die abwechselnde Einwirkung des elektrischen Stromes und Behandlung mit einem schwach salpetersauren Wasserbade wird so lange wiederholt, bis die verlangte Kapazität der Platte erzielt ist. Durch dieses Verfahren wird ganz erheblich an Zeit gespart, da das Entladen der Platten bei der Formation in Wegfall kommt. Ausserdem werden nach dem Verfahren Platten von grosser Kapazität erhalten, was man sich daraus erklären kann, dass durch die eigenartige Behandlung mit der schwach salpetersauren Losung die

Formation tiefer in die Bleiplatten eindringt und dass eine dickere, gleichzeitig jedoch poröse, wirksame Schicht auf den Bleiplatten erzielt wird.

Der Zusatz von Salpetersäure zu dem Wasserbade darf verhältnismässig nur gering sein; es muss ungefähr diejenige Menge Salpetersäure zugesetzt werden, welche gerade notwendig ist, um die Bleisuperoxydschicht umzuwandeln. 1,5% Salpetersäure enthaltendes Wasserbad hat sich hierzu als ausreichend erwiesen, während ein erheblich höherer Salpetersäuregehalt die nachherige Formierung beeinträchtigt. Nach der Behandlung mit dem salpetersauren Bade ist es zweckmässig, die Platten noch zu waschen, was aber nicht unbedingt notwendig ist, weil bei der starken Verdünnung der Salpetersäure nur verschwindend geringe Spuren von der Säure an der porösen Oberfläche der Platten zurückbleiben können.

**Elektrolytische Herstellung von Metallpapier.** (Electrical World and Engineer u. Met.-Arb. 1902. 8, 170.)

Es ist jetzt ungefähr 35 Jahre her, seit sich zwischen englischen Fabrikanten ein scharfer Wettstreit über die Herstellung eines möglichst grossen und dünnen Eisenblechs erhob, der seinen Höhepunkt erreichte, als die Hope Co. ein Blech herstellte, dass bei einer Flächengrosse von 1425 qcm nur 11,529 g wog, also ca. 8 mg auf 1 qcm, und etwa den vierten Teil so dünn war, als das feinste Seidenpapier. Bald darauf erfand (1873) Wood eine elektrolytische Methode für die Herstellung von Folien durch Niederschlag eines Metalls auf einer Grundfläche, von der es sich abziehen lässt. Hierdurch konnten natürlich weit dünnere Plättchen als durch Hämmern oder Walzen geliefert werden, und es ist inzwischen sogar gelungen, Goldplättchen von weniger als 0,00015 mm Dicke zu erzeugen. Zu diesem Zwecke wurde durch Walzen ein Kupferplättchen von 1/100 mm Dicke hergestellt und darauf, nachdem es sorgfältig gereinigt und poliert war, ein dünner Goldfilm galvanisch niedergeschlagen. Indem man das Plättchen, mit der Kupferseite nach unten, einige Tage auf verdünnter Salpetersaure schwimmen liess, wurde das Kupfer gelost, so dass der Goldfilm übrig blieb, der alsdann auf Glas aufgetragen und getrocknet wurde.

Derartige Films bieten freilich nur ein wissenschaftliches Interesse. Aber stärkere galvanische Niederschläge finden neuerdings namentlich als Folie für Papier mannigfache Verwendung. Von grosser Bedeutung ist in dieser Hinsicht ein Verfahren, welches, wie wir bereits berichteten, von Carl Endruweit in Berlin zur Herstellung von Metallpapier angegeben worden ist.

Ein endloses Metallband bewegt sich über eine rotierende Polierwalze weg und geht dann über einen Behälter mit einer verdünnten Lösung von Kaliumtrisulfid, womit die polierte Fläche des Bandes mittelst einer zilindrischen Bürste befeuchtet wird. Dadurch bildet sich auf der Oberfläche des Bandes eine Sulfidschicht, welche, obgleich für das Auge nicht wahrnehmbar, doch genügt, um ein zu festes Anhaften des späterhin darauf niedergeschlagenen Metalls zu verhindern. Nachdem es abgewischt und gespült ist, taucht das Band zunächst in ein Bad, wo es über der Sulfidschicht, einen feinen Nickelüberzug erhält, und dann in ein zweites Bad, in welchem dieses durch einen stärkeren Niederschlag von Kupfer verstärkt wird. Nachdem der Kupfer-Ueberzug gebürstet und gespült ist, wird darauf eine gleichmässige Leimschicht aufgebracht und über dieser von einer Rolle ein Papierstreifen. Band, Niederschlag und Papier gehen dann zusammen durch Gummipresswalzen und eine Trockenkammer. Durch diesen Prozess haftet der galvanische Niederschlag weit fester auf dem Papier als auf dem Metallbande, so dass das fertige Metallpapier leicht abgezogen werden kann, während das Metallband wieder zu der Polierrolle geführt wird, um denselben Prozess durchzumachen.

Es sei noch besonders darauf hingewiesen, dass derartige Papiere sich für die verschiedensten industriellen Zwecke bereits sehr gut eingebürgert haben, so z. B., was besonders unsere Leser interessieren wird, u. a. auch zur Herstellung von Dynamobürsten.

**Elektrizität und Pflanzenwachstum.** Heber. (Elektrot. Anz. 1902. 16, 474.)

Ein interessantes Kapitel schlug Verf. an, als er im Kreise der Elektrotechnischen Gesellschaft über das obige Thema sprach. Redner hatte diesen Vorgang selbst experimentell erprobt und teilte darauf hin, nachdem er in seiner Einleitung auf praktische Anwendung hingewiesen und flüchtig den Zusammenhang von Entladungsvorgängen bei Gewittern auf die Vegetationsentwickelung berührt, die von ihm gemachten Erfahrungen mit. Die gewonnenen Resultate sind teils negativer, teils positiver Art, vorwiegend indessen positiver Art gewesen. Es entsprang dies daraus, dass die Ausnutzung der Elektrizität zur Pflanzenkultur sich selbstverständlich erst in den allerbescheidensten tastenden Versuchen bewegen kann. Dass eine zukünftige Verwendung der elektrischen Strome in Feld und Garten nicht ausgeschlossen erscheint, lehrten die vom Vortragenden gewonnenen Erfahrungen im Gebiete der »Elektrokultur«. Um die elektrische Energie für letztere auszunutzen, bedarf es nach Redners Ansicht entweder sehr hoch gespannter oder niedriger konstanter Strome. Versuchsfelder, die man mit einem Drahtsystem überzog und 6 bis 8 Stunden täglich morgens und abends der Einwirkung elektrischer Energie aussetzte, ergaben unter dem Einfluss eines solchen elektrischen Hochspannungsfeldes ein rascheres Wachstum, ein schnelleres Reifen und einen grosseren Zuckergehalt der verwendeten Nutzpflanzen, wie beispielsweise Lupinen, Mairüben, Weizen, Karotten, Erbsen etc. Die Zufuhr elektrischer Energie nach der Aussaat übt keine

grosse Wirkung aus, erst nach 8 bis 14 Tagen ist bei einem Vergleich mit den Kontrollbeeten ein deutlicher Unterschied sowohl in der Blätterbildung, als in der Wurzelbildung zu beobachten. Die hierbei das Pflanzenwachstum beeinflussenden Vorgänge sind, wie man annimmt, Zersetzungsvorgänge, also elektrochemischer Natur; auch versucht man sie mit der Wärmeentwickelung des elektrischen Stromes in Verbindung zu bringen. Gleich günstig haben sich die Experimente des Vortragenden bei der Topfkultur erwiesen, wo dauernd schwache Ströme auf einen günstigen Boden einwirkend, wesentlich das Wachstum der Pflanzen belebten. Die zur Veranschaulichung des Gesagten ausgestellten Photographien waren ein bedeutsames Zeugnis dafür. Redner gab am Schlusse seines mit grossem Interesse aufgenommenen Vortrages der Hoffnung Ausdruck, dass die Praxis recht bald den Weg betreten möchte, den die Theorie der Elektrokultur gewiesen.

---

**Elektrolytische Zinkgewinnung.** (Kraft und Licht, Düsseldorf. 1901. 27, 257.)

Bei der bisherigen Ausführungsweise der elektrolytischen Zinkextraktion tritt eine ungleichmässige Verteilung der Stromdichte auf die Kathode derart ein, dass dieselbe an den Randpartien eine grossere Stromdichte empfängt, als in der Mittelpartie. Infolgedessen stellt sich am Rande eine kräftige Niederschlagsarbeit ein, und der Niederschlag wächst als Zacken in die Lauge hinein. Der Grund für diese ungleichmässige Verteilung der Stromdichte ist darin zu suchen, dass man beiden Elektrodenarten die gleiche Grösse erteilt, wodurch sich an den Randpartien der Kathode ein geringerer Laugenwiderstand als an der Mittelpartie ergiebt. Um den Laugenwiderstand am Rande der Kathode so zu steigern, dass hier möglichst die gleiche Stromdichte wie auf der Mittelpartie sich einstellt, wird bei der Zinkextraktion durch Elektrolyse nach dem neuen Verfahren von G. Eschelmann in St. Petersburg, abweichend von der üblichen Anordnung, die Kathode grosser als die Anode gestaltet und so zu letzterer angeordnet, dass sie dieselbe möglichst allseitig überragt. Infolge des so hergestellten grosseren Abstandes der randlichen Kathodenpartie von dem Rande der Anode ergiebt sich eine entsprechende Steigerung des Laugenwiderstandes und hierdurch eine gleichmässige Verteilung der Stromdichte auf die Kathode.

---

## PATENTBESPRECHUNGEN.

**Elektrisches Wasserfilter.** — William Luther Teter und John Allen Heany in Philadelphia. — D. R. P. 122018.

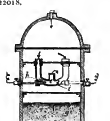


Fig. 12.

Das Wasser wird, bevor es auf das Filterbett *g* gelangt, durch ein dreischenkliges Rohr *e* mit Elektroden *h* und *i* geleitet, in welchem vermöge des an der Gabelung des Rohres einwirkenden elektrischen Stromes infolge der dort entstehenden Stauung und Wirbelbewegung des Wassers eine vollständige Vernichtung der Bakterien erzielt wird.

**Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen.** — Walther Löb in Bonn. — D. R. P. 122046. Zusatz zum Patente 116467.

Die bisher in schwefelsaurer Lösung ausgeführte elektrolytische Reduktion des Azoxybenzols zu Benzidin lässt sich wesentlich verbessern, wenn dieselbe in salzsaurer Lösung bei Gegenwart einer Zinnkathode oder bei Benutzung einer unangreifbaren Kathode unter Zusatz von Zinnchlorür ausgeführt wird.

---

**Schutzhülle aus Torf für Sammlerelektroden.** Christian Petersen Kjaer in Zehdenick. — D. R. P. 122146.

Torffaser wird zu lockerer Wolle verarbeitet und nach Entfernung von Torfmoos, Staub und körnigen Fremdkörpern einer unvollkommenen Verkohlung in 40 procent. Schwefelsäure unterworfen. Sodann wird die Schwefelsäure mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und die auf diese Weise erhaltene Torffaserkohle getrocknet, gewalkt und darauf während längerer Zeit unter hohem Druck zwischen beheizten Platten zusammengepresst. Vor dem Einbau werden schliesslich die Platten bezw. Schutzhüllen wieder in Schwefelsäure aufgeweicht, wodurch sie aufquellen und elastisch werden.

---

**Elektrischer Sammler, in welchem die Elektroden elastisch aufgehängt sind.** — Carl Stoll in Dresden-N. — D. R. P. 122147.

Die Elektroden hängen in elastischen Ringen oder Bändern aus nicht leitendem Stoff, z. B. Gummi. Letztere umgeben die Elektroden und sind mit ihren oberen Enden durch Oeffnungen des Gefässdeckels hindurchgezogen, in denen sie durch Vorsteckstifte gehalten werden. Benachbarte Elektroden werden durch eine ungleiche Anzahl von Gummibändern gehalten, so dass die Bänder der einen Elektrode zwischen die der anderen fallen und ein nahes Heranrücken der Elektroden an einander gestatten.

**Elektrischer Sammler mit dicht über einander liegenden, durch poröse Isolationsplatten von einander getrennten Elektroden.** — Pascal Marino in Brüssel. — D. R. P. 122148. Zusatz zum Patente 121340.

Die hohlen Zylinder aus Holzkohle, welche bei dem Sammler des Hauptpatents den Elektrodenstapel durchziehen und den Abzug der Gase, sowie das Eindringen des Elektrolyten in den Elektrodenstapel erleichtern, sind durch volle Zylinder oder Prismen aus Holzkohle ersetzt.

**Verfahren zur Herstellung von Kohlenelektroden für galvanische Primär- und Sekundärelemente.** — Johann Singenhöl in Göggingen b. Augsburg. — D. R. P. 122269.

Die in die gewünschte Form gebrachte verkokte Steinkohle wird in ein Säurebad gesetzt um die in ihr enthaltenen fremden Stoffe zu entfernen. Sodann wird die Kohle in noch feuchtem Zustande in Salmiakpulver gewälzt oder damit bestreut und darauf behufs Einziehens des Salmiaks in die Poren der Kohle über schwachem Feuer getrocknet. Durch diese Behandlung werden die Poren der Kohle geschlossen und das Eindringen von Luft, Feuchtigkeit und Staub in dieselben verhindert. Ferner gestaltet sich auch im Einzaetsen solcher mit Salmiak imprägnierter Kohlen in den Elektrolyten die Stromentwickelung von Anfang an gleichmässiger, als bei anderen Verfahren.

**Regenerierbares Zink-Kohle-Element.** — Alexis Turnikoff und Graf Anatole v. Nesselrode in Maratow, Russland. — D. R. P. 122270.

Die Kohlenelektrode ist von einem durch ein Gewebe zusammengehaltenen Depolarisator umgeben, der aus einem Gemisch von Graphit und einem Permanganat besteht und mit einer Lösung getränkt ist, die aus Kaliumchlorat und Formaldehyd sich zusammensetzt.

**Elektrischer Ofen, bei welchem die beiden mit Kühlkanälen versehenen Elektroden einen Teil der muldenförmigen Ofensohle bilden.** — Charles Albert Keller in Paris. — D. R. P. 122271.

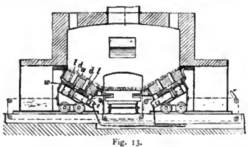



Fig. 13.

Die muldenförmige Ofensohle wird zum Teil von den Elektroden gebildet, die behufs Regelung der Spannung oder Herausnahme des Schmelzgutes seitlich verschoben werden können. Jede der Elektroden besteht aus einer Anzahl von Kohlenstäben *d*, die lose auf Kohlenblöcken *l* lagern. Letztere sind in den Wagenkasten *w* eingebaut, der durch ein Gewölbe *a* in einen unteren und oberen Teil zerfällt. Durch das Gewölbe *a* ragen die Kohlenblöcke *l* mit ihrem oberen Ende hindurch, während sie an ihrem unteren Ende mit den Stromzuleitungs- bezw. Stromableitungsstreifen *e* verbunden sind. Der Raum zwischen den Kohlenstäben *d* ist mit Kohlenpulver ausgefüllt. Wenn das Schmelzgut im erstarrten Zustande aus dem Ofen entfernt wird, können sich die Kohlenstäbe *d* von den Kohlenblöcken *l* leicht loslösen, so dass die Entfernung des erstarrten Gutes schnell stattfinden kann.

**Elektrolytischer Stromunterbrecher.** — Fréderic de Mare in Brüssel. — D. R. P. 122295.

Der die Anode bildende Platindraht des Wehnelt-schen Stromunterbrechers ist in einem Glasröhrchen verschiebbar, der in seinem unteren Teile mit einem eingeschmolzenen Platinröhrchen ausgefüttert ist. Diese Anordnung hat den Zweck, unter Verteilung der Wärme dem Platindraht und dem Glasröhrchen freie Ausdehnung zu gestatten, und den Bruch des letzteren zu verhüten.

**Verfahren zur Erzeugung leicht abhebbarer galvanischer Niederschläge.** — Léon Bourdillon in Marseille. — D. R. P. 122545.

Das Verfahren besteht darin, dass die Kathode sogleich bei ihrem Eintauchen in das Bad einem Strom von hoher Intensität und eben solcher Spannung für kurze Zeit ausgesetzt wird. Hierdurch beschlägt die Oberfläche der Matrise mit einer ungemein zarten, feinkörnigen Schicht des niederzuschlagenden Metalles. Wird alsdann die Stromdichte der jeweilig niederzuschlagenden Metallschicht entsprechend herabgesetzt, dann erhält man Niederschläge von überaus glatter und der Matrize getreu nachgebildeter Oberfläche, welche sich von der letzteren mühelos und ohne jede Verletzung des erzeugten Gegenstandes oder der Unterlagen ablösen lassen.

**Verfahren zur Herstellung verzierter Blei- oder galvanischer Verglasungen.** — Ignaz von der Forst und Paul von der Forst in Münster i. W. D. R. P. 122661.

Zur Herstellung verzierter Blei- oder galvanischer Verglasungen werden sämtliche Bleisprossen mit übergreifenden Metallwulsten von lebhafter Farbe überdeckt, um der Verglasung grossere Haltbarkeit und schönes Aussehen zu geben. Die Metallwulste werden erst nach Fertigstellung der Rohverglasung auf die Bleistege aufgelötet.

**Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorplatten.** Axel Poetsold in Kopenhagen. — D. R. P. 122884.

Ein Bleigitter wird mit einer Mischung von Bleiglätte und Mennige, die mit einer Lösung von Catechu und Wallrat in Glycerin angerührt ist, ausgefüllt und sodann einer starken Pressung unterworfen.

# ALLGEMEINES.

An der **Grossherzoglichen Technischen Hochschule zu Darmstadt** finden im Sommersemester 1902 folgende Vorlesungen und Uebungen über Chemie, einschliesslich Elektrochemie, statt: Anorganische Experimental-Chemie, Geh. Hofrat Prof. Dr. Staedel, 6 St. — Chemisches Praktikum, derselbe in Gemeinschaft mit Prof. Dr. Finger, Prof. Dr. Kolb, Dr. Heyl und Dr. Keppeler*). — Elektrochemie, Prof. Dr. Dieffenbach, 2 Std. — Chemische Technologie, derselbe, 2 St. — Metallurgie, derselbe, 2 St. — Elektrochemisches Colloquium, derselbe in Gemeinschaft mit Dr. Neumann, 1 St. — Chemisches Praktikum für Elektrotechniker, dieselben*). — Elektrochemisches Praktikum, dieselben*). — Chemisch-technisches Praktikum, dieselben*). — Ausgewählte Kapitel aus der organischen Chemie, Prof. Dr. Finger, 2 St. — Theerfarbstoffe, derselbe, 4 St. — Praktikum im Farbstofflaboratorium, derselbe. — Analytische Chemie I, Prof. Dr. Kolb, 2 St. — Methoden der organischen Analyse, derselbe, 2 St. — Colloquium über anorganische Chemie, derselbe, 1 St. — Chemisch-technische Untersuchung der Nahrungsmittel, Genussmittel und Gebrauchsgegenstände, Privatdozent Prof. Dr. Sonne, 1 St. — Chemisch-technisches Kolloquium, derselbe, 1 St. — Elemente der organischen und Agrikulturchemie, Privatdozent Dr. Heyl, 3 St. — Pharmaceutische Chemie, derselbe, 2 St. — Ausmittelung der Gifte, derselbe, 1 St. — Untersuchen von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, Dr. Weller, 8 St. — Die Nutzmetalle, Privatdozent Dr. Neumann, 1 St. — Hüttenmännische Probierkunst, derselbe, 2 St. Vortrag und Uebungen. — Elektroanalyse, derselbe, 1 St. — Theoretische Chemie, Teil II, Privatdozent Dr. Vaubel, 2 St. — Uebungen zur theoretischen Chemie, derselbe, 3 St. — Stöchiometrische Berechnungen, derselbe, 1 St. — Physikalische Chemie, Teil II, Privatdozent Dr. Rudolphi, 2 St. — Physikalisch-chemisches Colloquium, derselbe, alle 14 Tage $1^1/_2$ St. — Physikalisch-chemische Uebungen und Arbeiten, derselbe, Zeit nach Vereinbarung. — Geologie, Geh. Oberbergrat Prof. Dr. Lepsius, 2 St. — Mineralogisches und geologisches Praktikum, derselbe, 2 St.

**Metallische Niederschläge auf keramische Gegenstände.** Um metallische Niederschläge auf Porzellan etc. auf galvanischem Wege zu erzeugen, ist es nach »Kraft und Licht, Düsseldorf« erforderlich, dass man zunächst einen leitenden Ueberzug aufträgt, der derart beschaffen sein muss, dass er das Anhaften der Metalldecke nicht beeinträchtigt. Nach Hausen benutzt man zu diesem Zwecke eine Lösung von Gold oder Platin in Aether, der soviel von einer Lösung von Schwefel in Paraffinöl zugesetzt wird, bis das Ganze nach leichter Erwärmung bequem mit dem Pinsel aufgetragen werden kann. Das mit dem Ueberzug versehene Arbeitsstück wird hierauf in einem Muffelofen mässig erhitzt, bis der Schwefel und das Chlor vollständig verflüchtet sind. Das übrig bleibende Gold bezw. Platin haftet dann fest auf der Oberfläche des Glases bezw. Porzellans, und der Gegenstand kann in ein gewöhnliches galvanoplastisches Bad eingehängt werden. Zur Erzeugung eines Kupfer-Ueberzuges muss das Bad aus 2 Gew.-T. Kupfersulfat und 3 Gew.-T. destill. Wasser bestehen. Zur Versilberung löst man 17 T. salpetersaures Silber und 13 T. Cyankalium in 300 T. Wasser. Für die Vergoldung endlich löst man 7 T. Gold in Königswasser und fällt es mit Ammoniak aus. Der abfiltrierte, noch feuchte Niederschlag wird in eine heisse Lösung von 9 T. Cyankalium und 90 T. Wasser geschüttet. Eine Mischung von 10 T. der Goldlösung mit 1 T. der Silberlösung giebt eine helle Goldfarbe, während der Zusatz einer gleichen Menge der Kupferlösung eine rote Goldfarbe auf dem Arbeitsstück erzeugt.

**Riesendynamos.** Im Gegensatz zu der auf unserem Erdteile herrschenden Geschäftsstille scheint sich Amerika z. Z. auf elektrischem Gebiete in einer Hochkonjunktur zu befinden, welche sich namentlich in der Beschäftigung der Grossfirmen äussert, welche Maschineneinheiten von grosster Leistung herzustellen imstande sind und in diesem Geschäftszweige selbstverständlich nur mit verhältnismässig geringer Konkurrenz zu rechnen haben. Es scheint, dass, wie die Zeitschrift »Kraft und Licht«, Düsseldorf, mitteilt, die Elektrizität sowohl zur wirtschaftlichen Aufschliessung einzelner Landstriche als auch zur Lösung brennender Verkehrsfragen in hervorragendem Masse herbeigezogen wird, und herrscht die Tendenz eines einheitlichen Betriebes stärker denn je. Ein lehrreiches Beispiel liefert der Besuch der Pittsburger Fabrik der Westinghouse Electric & Manufacturing Company, welcher von einem Fachmann in der amerikanischen Fachzeitschrift »Electrical World and Engineer« vom 11. Mai d. J. beschrieben wird und aus welchem wir nachstehend einen kurzen Auszug bringen. Die Gesellschaft beschäftigt in ihrem Pittsburger Werke etwa 7000 Arbeiter. Die Haupthalle für den Maschinenbau hat bei einer Ausdehnung von 400×250 m eine Höhe von 24,5 m, welche gleichwohl hinsichtlich des vom Laufkran bedienten Raumes für verschiedene grosse Maschinen nicht ausreicht. Dies wird begreiflich bei der Grösse der nachgenannten, derzeit in Arbeit stehenden Maschinen. In Arbeit sind: 2 Stück 5000 PS.-Drehstrommaschinen für die Shawinigin Water & Carbide Company, 15 Drehstrommaschinen von gleicher Leistung für die St. Lawrence Pover Company. Der grösste Auftrag stammt von der Manhattan-Hochbahn in New York; derselbe umfasst: 8 Drehstromgeneratoren von je 7500 PS. für 11000 Volt Spannung, 26 Stück rotierende Stromwandler von 2000 PS. Leistung und 78 statistische Transformatoren von je 700 PS. Der Ständer der erstgenannten Maschinen wird aus 6 verschiedenen Gussteilen zusammengesetzt, deren grösster 40000 kg wiegt. Der Wert dieses Auftrages beläuft sich angefähr auf 21000000 M. Ferner ein Auftrag von der Kings County Traction Company auf 2 Drehstrom-Dynamomaschinen von 4000 PS., von der New Yorker Gas- und Elektrizitäts-Gesellschaft von 10 Maschinen à 1500, 5 à 750 PS. und 42 Transformatoren mit Leistungen zwischen 600—150 PS. Die Union Traction Company in Philadelphia bestellte 7 Strassenbahngeneratoren von 2200 PS., 5 à 1100 und 2500 komplette elektrische Ausrüstungen für Strassenbahnwagen. — Die Scranton Railway Co. bestellte einen Strassenbahn-Generator von 1500 PS. und ca. 240 Motorwagenausrüstungen. Die Detroit United Railway einen solchen von 2200 PS. und eine Drehstrommaschine von 1500 PS. — Ein Auftrag der Brooklyner Hochbahn umfasst 4 Drehstrommaschinen von je 4000 PS., 3 Strassenbahndynamos von je 4000 PS., 126 elektrische Ausrüstungen für die Hochbahnwagen mit je 2 Motoren von 150 PS., 1700 Ausrüstungen für Motorwagen mit Motoren von 55 PS., 11 Stück rotierende Drehstrom-Gleichstrom-Umformer von 1500 PS. und 5 Stück von 700 PS. und 42 Transformatoren mit Leistungen zwischen 300 und 600 PS. — Die Bostoner Hochbahn gab 3 Gleichstrom-Dynamomaschinen von 4000 PS. und 200 doppelte Wagenausrüstungen mit Motoren von 250 PS. und 2500 Motorwagenausrüstungen von verschiedenen Leistungen in Auftrag. Daneben sind zahlreiche, in Bezug auf diese Einheiten klein zu nennende Maschinen in Auftrag. dar.

*) Das Laboratorium ist an allen Wochentagen (ausgenommen Samstag) vormittags 8—12 und nachmittags 2—5 Uhr geöffnet.

unter allein für Bahnzwecke e. Z. mehr als 8000 elektrische Motorwagenausrüstungen. Für die Bearbeitung dieser Riesenmaschinen hat sich ein neues System herausgebildet. Da nämlich die Werkzeugmaschinen um vieles leichter sind als die zu bearbeitenden Riesentrommeln, so werden die ersteren tragbar eingerichtet, nach dem Werkstück hingebracht, um nicht die letzteren durch die Werkstatt bewegen zu müssen. Obwohl diese Grösseneinheiten auf jeden, der Gelegenheit hatte, auf einer Weltausstellung oder in einer Zentrale eine Maschine von 3—4000 PS. zu sehen — grössere werden derzeit in Europa noch nicht gebaut — einen gewissen Eindruck nicht verfehlen werden, so wird man doch im allgemeinen geneigt sein, die Gesamtleistung, die aus den einzelnen Ziffern hervorgeht, eher zu unter- als zu überschätzen. Es mag daher zur Klarstellung ein Vergleich herbeigezogen werden: Im Jahre 1900 betrug laut einer in der »Elektrotechnischen Zeitschrift« veröffentlichten Statistik die Gesamtleistung aller in den Elektrizitätswerken Deutschlands aufgestellten Betriebsmaschinen ca. 260000 PS. Summiert man die Leistungen der vorstehenden, in den Werkstätten Pittsburg East der Westinghouse Electric & Manufacturing Company im Bau befindlichen Maschinen, so kommt man für Generatoren und Transformatoren auf eine Gesamtleistung von 362000 PS. ausschliesslich der gleichfalls aufgeführten Strassenbahnmotore. Würden somit sämtlich genannte Maschinen zur Hervorbringung des elektrischen Stromes dienen, so wäre man mit denselben imstande, sämtliche öffentlichen Elektrizitätswerke Deutschlands zu versorgen, und es würde noch ein Rest bleiben, mit welchem man etwa die Elektrizitätswerke Oesterreich-Ungarns vollständig und reichlich mit Stromerzeugungsmaschinen versehen könnte. r.

**Die Elektrolyse in der Medizin.** In einer der letzten Sitzungen der freien Chirurgen-Vereinigung (Vorsitzender Geh. Rat Prof. E. v. Bergmann) erregte ein Vortrag von Dr. Karl Baur, z. Z. Assistenzarzt Bergmann's in der kgl. Klinik in der Ziegelstrasse, das lebhafteste Interesse der anwesenden Aerzteschaft. Es handelte sich dabei um erste Mitteilungen über seine neue Methode, Blutvergiftungen auf elektrolytischem Wege unschädlich zu machen, deren Eintritt seither manchmal Amputationen erforderte, wenn das Leben der Patienten gerettet werden sollte. Die Heilung der schweren Fälle von Blutvergiftung erschien nach den Untersuchungen der neuesten Zeit besonders dadurch erschwert, dass lebendige Mikro-Organismen in grosser Menge im Blut der Kranken kreisen. Durch zahlreiche Tier-Experimente, die Dr. Baur in neuerer Zeit vorgenommen hat, ist aber der Nachweis erbracht worden, dass die Rolle dieser im Blute kreisenden Bakterien viel geringfügiger ist, als man bisher annahm, dass vielmehr die schweren, häufig zum Tode führenden Vergiftungs-Erscheinungen nur bedingt sind durch die Aufnahme der am Orte der ersten Infektion gebildeten Giftstoffe, deren Reindarstellung durch neue Methoden erzielt wird. Eine Heilung dieser schweren Fälle ist also nur zu erreichen durch Bindung dieser lokalen Gifte, und den Weg dazu glaubt der genannte junge Arzt auf Grund zahlreicher gelungener Tier-Experimente in der Elektrolyse gefunden zu haben. Es werden z. Z. nach Dr. Baur's Angaben Apparate hergestellt, deren Vorführung vielleicht schon in einigen Monaten möglich sein dürfte. Diese Apparate sollen zur elektrolytischen Bindung der am Orte der ersten Infektion gebildeten Giftstoffe in solchen schweren Blutvergiftungsfällen zur Anwendung kommen, in denen die bisherigen Behandlungsmethoden versagen.

## BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

**Arrhenius, Svante,** Professor. **Lehrbuch der Elektrochemie,** vom Verfasser durchgesehene und vermehrte deutsche Ausgabe. Aus dem Schwedischen übersetzt von Hans Euler, Dozent an der Universität Stockholm. Leipzig. Verlag von Quandt & Händel. 1901. Preis 8 M.

Der auf dem Gebiete der theoretischen Elektrochemie als hervorragender Forscher bekannte Verfasser giebt in vorliegendem Lehrbuch den erweiterten und vertieften Inhalt der Vorlesungen wieder, welche er im Herbst 1897 an der Hochschule zu Stockholm gehalten hat. Dem Arbeitsgebiet des Verfassers zufolge ist der Inhalt des Werkes hauptsächlich ein theoretischer, doch ist auch die praktische Seite der Elektrochemie insofern hinreichend berücksichtigt, als in den Schlusskapiteln die Elemente und Akkumulatoren, sowie die Elektrolyse und die Thermo-Elektrochemie ihre Würdigung finden, so dass das Werk in ausführlicher Darstellung das Gesamtgebiet der Elektrochemie behandelt. Besonders hervorzuheben ist, dass zur Erlangung des Verständnisses in einem einleitenden Kapitel einige Grundbegriffe der Chemie und Physik in ihrer Beziehung zur Elektrochemie klargelegt sind. Auch hat die Geschichte der Elektrochemie im zweiten Kapitel eine kompendiöse Darstellung erfahren. Klarheit der Sprache und leichte Verständlichkeit zeichnen das Werk in erster Linie aus, und die deutsche Uebersetzung muss als eine vorzüglich gelungene bezeichnet werden, so dass wir das Buch unseren Lesern aufs angelegentlichste empfehlen können.

**Kratzert, Heinrich,** k. k. Professor für Elektrotechnik an der Fachschule für Elektrotechnik der K. K. Staatsgewerbeschule in Wien X, vormaliger Oberingenieur etc. der Vereinigten Elektrizitäts-A.-G. in Wien und Chef-Elektriker etc. der Siemens & Halske-A.-G. **Grundriss der Elektrotechnik für den praktischen Gebrauch für Studierende der Elektrotechnik und zum Selbststudium.** II. Teil, 2. Buch, 2. Auflage. Elektrische Beleuchtung mit 439 Abbildungen. Leipzig und Wien, Franz Deuticke. 1902. Preis 10 M.

Von dem vorliegenden, grossangelegten Werke behandelt das zweite Buch des zweiten Teiles das Gebiet der elektrischen Beleuchtung, und es stellt diesen Gegenstand in ausführlichster Schilderung dar. Es haben nicht nur sämtliche Apparate, Lichtquellen, Hilfsapparate, Arten der Leitungen u. s. w. ihre eingehende Besprechung gefunden, sondern es ist bei der Wichtigkeit der Beleuchtung für die Errichtung von Elektrizitätszentralen der Projektierung von Elektrizitätswerken ein besonderes Kapitel gewidmet worden, ebenso wie auch die Isolationsmessungen, die Fehlerbestimmungen, die Berechnungen der Leitungen, die Schaltungen der Maschinen, die Regulierungen derselben eingehend gewürdigt worden sind. Die letzten Kapitel dieses Bandes beschäftigen sich eingehend mit der Beschreibung von Zentralstationen, und es sind zwei der vorzüglichst installierten als Musterbeispiele herausgehoben und ausführlich beschrieben, während die Vorteile der elektrischen

Beleuchtung noch in einem besonderen Kapitel abgehandelt sind. Das Werk ist vollkommen bis zur Neuzeit durchgeführt und erhält bereits die neuesten Errungenschaften auf diesem Gebiete, so dass es als eine vorzügliche Monographie des gesamten elektrischen Beleuchtungswesens bezeichnet werden kann.

**Vigneron, Eug.**, Ingénieur, ancien Professeur à l'École supérieure d'électricité. — **Mesures électriques.** Essais industriels. Petit in-8 avec 58 figures (Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire). Broché 2 fr. 50 c. Cartonné 3 fr.

Dieser Band bildet den zweiten Teil der Arbeit, welche von dem Verfasser unternommen wurde, um auf eine erschöpfende Art die letzten Vervollkommnungen zu studieren, welche in den Methoden und in der praktischen Ausführung der elektrischen Masse herbeigeführt wurden.

Der erste Teil war den Messungen im Laboratorium gewidmet gewesen; im zweiten Buch hat der Verfasser die Kontroll-Vorrichtungen für Maschinen beschrieben.

Die Arbeit wird ein wertvoller Führer für Ingenieure und Sachverständige sein, welche sich über die Fortschritte dieses Gebietes orientieren wollen.

**Nernst, Dr. W.**, o. Professor an der Universität Göttingen, Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, und **Borchers, Dr. W.**, o. Professor an der technischen Hochschule Aachen, Vorstand des Laboratoriums für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie. **Jahrbuch der Elektrochemie.** Berichte über die Fortschritte des Jahres 1900. Unter Mitwirkung der Herren Prof. Dr. K. Elbs-Giessen, Prof. Dr. F. W. Küster-Clausthal und Privatdozent Dr. H. Danneel-Aachen. VII. Jahrgang. Halle a. S. Verlag von Wilhelm Knapp. 1901.

Wir haben bereits in früheren Jahrgängen (III, 140, IV, 184, V, 156, VIII, 22) auf die Vorzüge sowohl wie auf die Fehler dieses Werkes hingewiesen, und wir können das an früherer Stelle Gesagte auch heute wieder wiederholen. Es ist in demselben eine ausführliche Darstellung der Fortschritte der Elektrochemie während des Jahres 1900 gegeben, die aber eine vollständige wahrlich nicht genannt werden kann, wie schon ein Blick auf das auf Seite 544 enthaltene Verzeichnis der für dieses Jahrbuch berücksichtigten Zeitschriften enthält, bei welcher wichtige in- und ausländische Zeitschriften, die die Chemie als Spezialgebiet behandeln, vollkommen ignoriert sind, zum Teil wohl nicht ohne Absicht. Wer ein Jahrbuch schaffen will, das vollkommen ist, muss sine ira et studio und vollkommen objektiv bleiben. Wir haben diesen Mangel an Objektivität schon früher des öfteren gerügt und bedauern, ihn heute abermals wiederholen zu müssen. Im übrigen aber wollen wir selbst gerecht sein und hinzufügen, dass die in dem Werke niedergelegten Daten, wenn sie auch nicht als absolut vollständig zu bezeichnen sind, doch ein äusserst wertvolles Material vorstellen, und dass das Buch als vorzügliches Nachschlagebuch und als ein hervorragender Zuwachs zur elektrochemischen Litteratur bezeichnet werden muss, soweit es in diesen Vorzügen durch die erwähnten Mängel nicht eine Einschränkung erfährt.

**Turpain, Albert**, Docteur des sciences. **Les Applications practiques des Ondes électriques.** Télégraphie sans fil, Télégraphie avec conducteur — Eclairage. Commandre à distance. Paris. C. Naud, Éditeur. 3. Rue Racine 3. 1902. Cartonniert 12 fr.

Das noch verhältnismässig neue Gebiet der Lehre von den elektrischen Wellen hat bereits eine Anzahl von sehr wichtigen praktischen Anwendungen erfahren, die in dem vorliegenden Werke (wohl zum ersten Male unseres Wissens) zusammenfassend behandelt sind, und bei der Wichtigkeit, welche die Anwendung der elektrischen Wellen im praktischen Leben sicherlich für die Zukunft haben wird, dürfte es jedem unserer Leser angenehm sein, sich auf Grund der vorstehenden, sehr ausführlich beschriebenen und äusserst klar behandelten Darstellung mit den bis jetzt erzielten Erfolgen dieses Teils der angewandten Elektrizitätslehre bekannt zu machen. Es sei noch bemerkt, dass die Ausstattung des Werkes eine vorzügliche ist, und dass insbesondere an Illustrationen nicht gespart wurde.

## GESCHÄFTLICHES.

**Die Westinghouse Elektrizitäts-Gesellschaft zu Berlin** übersendet uns ihr neues Zirkular No. 1043 über Generatoren und Dreh-Umformer für elektrolytische Zwecke. Dasselbe giebt eine grosse Anzahl derartiger Maschinen in Wort und Bild, sowie Angaben über Abmessungen etc. in Tabellenform wieder und enthält im Anschluss daran noch Beschreibungen von Schalttafeln und Instrumenten für elektrolytische Zwecke. Das Zirkular, welches wegen seines Inhalts unsere Fachgenossen ganz besonders interessieren wird, wird auf Wunsch von der Firma gerne zugesandt.

Wir hören, dass die **Asbest- und Gummiwerke Alfred Calmon Aktiengesellschaft zu Hamburg** von dem Königlich Preussischen Kriegsministerium einen ganz bedeutenden Auftrag erhalten haben. Derselbe betrifft die Erbauung von nicht weniger als neun für Offiziere bestimmten Asbesthäusern in dem in letzter Zeit vielgenannten Städtchen Wreschen, in das die Regierung ein Bataillon Infanterie zu locieren beabsichtigt. Diese Offizlersgebäude werden ein Grundareal von ca. 22000 □Fuss bedecken und sollen bereits in der kurzen Zeit von 8 Wochen von den genannten Werken fertiggestellt sein. Das damit von dem preussischen Kriegsministerium bekundete Vertrauen in die Leistungsfähigkeit der Calmon-Werke gewinnt besonders noch dadurch an Bedeutung, dass es sich jetzt um Nachbestellungen von ebensolchen Asbesthäusern handelt, wie die Firma vor Jahresfrist dem Kriegsministerium für die Festung Bitsch i. L. geliefert hat. Der neue grosse Auftrag beweist, wie vorzüglich jene Asbesthäuser sich bewährt haben; die höchste militärische Verwaltungsbehörde ist sich offenbar darüber nicht zweifelhaft, dass die Calmon-schen Asbest-Schieferplatten in Fällen, in welchen es sich um eine sehr schnelle Herstellung trockener, durchaus gesunder Wohngebäude handelt, ein hervorragendes, unvergleichliches Baumaterial abgeben. Bekanntlich besitzen dieselben neben absoluter Wetterbeständigkeit ein sehr starkes Isoliervermögen und sind dadurch imstande, Witterungs- und Temperaturschwankungen in einer die Gesundheit der Bewohner fordernden, äusserst wohltätigen Weise auszugleichen. Da die Calmon'schen Asbestschieferplatten ausserdem noch den weiteren Vorzug haben, für Bakterien keinen Nährboden abzugeben, so sind solche Gebäude namentlich auch in ungesunden Gegenden und an exponierten Plätzen von unschätzbarem Werte. Die Firma pflegt die Häuser nach ihrer eigenen bewährten Methode zu konstruieren und giebt ihnen ein sehr gefälliges, schmuckes Aussehen.

Uebrigens wird der **Calmon**'sche Asbestschiefer nicht nur zur Erbauung ganzer Gebäude mit immer wachsendem Erfolg angewendet, sondern dient bekanntlich auch als Dachdeckungs-, Feuerschutz- und Isolations-Material zahlreichen anderen Zwecken.

**Hermazin, ein Mittel gegen harten Kesselstein,** gehört, wie die Zeugnisse von Kesselbesitzern sowohl als auch von Revisionsbeamten beweisen, nicht in die Klasse der berüchtigten Kesselstein-Verhütungsmittel. Vierjährige Erfahrungen haben bewiesen, dass bei der Verwendung von Hermazin bei einfachem Innenanstrich der Kesselwände die Kesselstein bildenden Substanzen sich nicht mehr in harter, fester Form, sondern als vollständig mürbe Masse ansetzen, die sich mit Hilfe von Schabern und Drahtbürsten, in schwierigeren Fällen durch leichtes Klopfen mit der flachen Seite des Hammers entfernen lässt, wobei der Kesselstein wie alter Mörtel abbröckelt. Der einmalige Anstrich mit Hermazin, welches Dr. Werner **Heffter**, Berlin NW. 52, Calvinstr. 14, in den Handel bringt, genügt im allgemeinen, um mehrere Arbeitsperioden hindurch die Bildung harten Kesselsteins zu verhindern. Aus an den Dampfkessel-Revisions-Verein Berlin erstatteten Gutachten geht hervor, dass Hermazin dem Kesselblech nicht schädlich ist, bezw. dass bei dem Anstrich keine Wärmestauungen zu befürchten sind. Das Mittel bewährt sich auch zur Rostverhütung bestens, wie amtliche Versuche einer Berliner Eisenbahn-Betriebs-Inspektion bewiesen haben.

## PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

### Deutsches Reich.

#### Patent-Anmeldungen.

Kl. 12i. G. 15180. Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mit zwischen Anoden- und Kathodenkammer über einer zwischengeschalteten Elektrode zirkulierendem Quecksilber. James **Greenwood**, London.

Kl. 21f. H. 26193. Bogenlampe mit einem durch den Flammenbogen erhitzten Glühkörper. Georg **Hannach**, Breslau, Zimmerstr. 23.

Kl. 21h. G. 15748. Verfahren zur Herstellung von Silberelektroden für alkalische Stromsammler. Dr. Rudolf **Gahl**, Hagen i. W., Wehringhauserstr.

Kl. 21h. P. 12673. Verfahren zur Formierung positiver Planté-Polelektroden unter Anwendung verdünnter Ammoniaklösung. Dr. Franz **Peters**, Westend-Berlin.

Kl. 21h. A. 7815. Verfahren zur Herstellung einer die Sammlerelektrode vollständig umschliessenden Celluloidhülle. Baron Henry Texier **d'Arnoult**, Paris.

Kl. 48a. M. 20061. Verfahren zur Herstellung von galvanischen Metallniederschlägen. Johannes Erich **Müller**, Leipzig-Volkmarsdorf, Eisenbahnstr. 109.

Kl. 48a. P. 11909. Vorrichtung zum galvanischen Vergolden und zum Trocknen von Nadelöhren. Ernst **Paul**, Aachen, Neupforte 23.

Kl. 21b. H. 26319. Verfahren zur Herstellung von Schwefelkupferbarren für Thermosäulen. Eugène **Hermite** und Charles Friend **Cooper**, Paris.

Kl. 40a. T. 7502. Verfahren zur Verarbeitung von Sammlerplatten auf metallisches Blei. E. F. **Trachsel**, Dresden, Marschallstr. 37.

Kl. 21h. D. 11229. Verfahren zur Herstellung von Emailflüssen in unterbrochenem Betrieb. **Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt** vorm. **Roessler**, Frankfurt a. M.

#### Erteilungen.

Kl. 21a. 129408. Vorrichtung zum Desinfizieren der Schalltrichter von Fernsprechern. Cyrus **Fletcher**, Axtell, New York.

Kl. 12m. 129324. Verfahren zur Gewinnung der Erdalkalihydroxide auf elektrolytischem Wege. André **Brochet** u. Georges **Ranson**, Paris.

Kl. 21f. 129488. Glühkörper mit einem Mantel aus seltenen Erden für elektrische Glühlampen. André **Blondel**, Paris.

Kl. 21f. 129489. Elektrischer, aus mehreren Glühlampen zusammengesetzter Leuchtkörper. Casimir **Panthonier**, Paris.

Kl. 21g. 129432. Elektrolytischer Stromunterbrecher für Wechselstrom. Fabrik elektrischer Apparate Dr. Max **Levy** u. Ernst **Ruhmer**, Berlin, Chausseestr. 2a.

Kl. 48a. 129337. Anodenbürste für Hand-Galvanisierung. James Andrew **Wilson**, Putney, Engl.

Kl. 21f. 129490. Mehrfachglühlampe mit Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse. Alexander Jay **Wurts**, Henry Noal **Potter** u. M. W. **Hanks**, Pittsburgh, Penns.

Kl. 21b. 129563. Verfahren zur Herstellung homogener Röhren aus Schwefelkupfer für thermoelektrische Elemente. Eugène **Hermite** und Charles Friend **Cooper**, Paris.

Kl. 21f. 129687. Verfahren zur Herstellung von Fäden für elektrische Glühlampen. Fritz **Dannert**, Berlin, Spenerstr. 30.

Kl. 12i. 129825. Apparat zur elektrolytischen Darstellung von Fluor. **Société Poulenc, frères** u. **Maurice Meslans**, Paris.

Kl. 12i. 129861. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten. Dr. Albert **Frank**, Charlottenburg, Leibnizstr. 80.

Kl. 21f. 129856. Einrichtung zur selbstthätigen Entfernung von Wasserstoff aus elektrischen Glühlampen. Alf. **Sinding-Larsen**, Frederiksvaern, Norw.

Kl. 21f. 129896. Fassung für Glühkörper aus Leitern zweiter Klasse. B. M. **Drake** u. **Nernst Electric Light Limited**, Westminster, London.

Kl. 21h. 129779. Elektrischer Ofen mit metallischem Ofenmantel. J. **Pradon**, Paris.

#### Gebrauchsmuster.

Kl. 21f. 167448. Elektrische Bogenlampe für Lichtheil- und andere Zwecke mit Metallelektroden, deren Kühlröhrchen den elektrischen Strom zuführen. Robert **Otto**, Berlin, Luisenstr. 22a.

Kl. 21h. 167547. Elektrischer Heizofen für Wechselstrombetrieb, bestehend aus einem ringförmigen Metall-Hohlkörper, welcher unter Zwischenlage einer Isolierung mindestens eine den Wechselstrom führende Spule umschliesst. **Elektrizitätsgesellschaft Alioth**, Münchenstein.

Kl. 21b. 168198. Transportabler Accumulator, bei welchem die Gasfangvorrichtung aus dünnwandigen elastischen Taschen besteht. M. **Wittgensteiner**, Krefeld, Hachstr. 98.

Kl. 21f. 168284. Metallelektrode mit auswechselbarem Kopf für elektrische Bogenlampen. Robert **Otto**, Berlin, Luisenstr. 22a.

Kl. 21h. 168700. Heizkörper für Wechselstrombetrieb mit Eisenhohlringplatte, welche um mindestens eine mit Isolierung und metallenem Schutzmantel versehene Stromspule herumgegossen ist. **Elektrizitätsgesellschaft Alioth**, Münchenstein.

Kl. 48a. 168101. Galvanische Metalldekorationen auf Glas und keramischen Gegenständen mit darauf geätzten oder gravierten Ansichten. R. F. **Albert**, Haida, Böhmen.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.



**IX. Jahrgang. Heft 2. Mai 1902.**



# ÜBER DEN ERSATZ DES MONONATRIUMSULFITS DURCH DINATRIUMSULFIT IN CYANKALISCHEN MESSINGBÄDERN.

Von *Dr. W. Pfanhauser jr.*

Im Hefte 11 des vorigen Jahrganges dieser Zeitschrift bringt Herr Dr. Armin Fischer einen kurzen Artikel, worin er angiebt, dass das in dem Werke »Wilh. Pfanhauser, Elektroplattierung, IV. Auflage« auf Seite 346 angeführte Messingbad nach Pfanhauser den Anforderungen nicht entspricht, und zwar ist Fischer geneigt, die vermeintliche Untauglichkeit dem Gehalte an $NaHSO_3$ zuzuschreiben, welchen die Verfasser als zweckdienlich befanden.

Herr Dr. Armin Fischer berechnet stöchiometrisch, dass sich aus den im Originalbad von Pfanhauser enthaltenen 14 Gramm $Na_2CO_3$ calc. und den 20 Gramm $NaHSO_3$ 24 Gramm $Na_2SO_3$ bilden müssten und dennoch ein Ueberschuss von 4 Gramm $Na_2CO_3$ verbleiben müsse.

Wenn nach Fischer anstatt des von Pfanhauser angegebenen Komponenten das Umsetzungsprodukt angewendet wird, so ergäbe sich eine Badformel, wonach ganz vorzügliche Resultate zu erzielen seien, während das nach Pfanhauser bereitete Messingbad, wie sich Herr Dr. Armin Fischer auszudrücken beliebte, bereits nach 5 Minuten Einhängedauer auf hochglanzpolierten Zink- und Eisenblechen matte, braunfleckige Niederschläge lieferte.

Es sei hier bemerkt, dass ich aus einem Bade in der von Fischer vorgeschlagenen Abänderung überhaupt keinen messinggelben Niederschlag erhalten konnte, sondern Niederschläge sehr variabler Farbe, sodass man diese nicht für Messing erklären möchte.

Die gleichen Versuche, welche Fischer publizierte, wurden vor Jahren im Laboratorium der Firma Wilh. Pfanhauser ausgeführt, doch ergab sich die Notwendigkeit, das $NaHSO_3$ beizubehalten.

Der Grund hierfür liegt in der gleichzeitigen Abscheidbarkeit des Kupfers und Zinks, was auch meine Ansicht über die Stromlinienstreuung, welche ich in No. 65 der Z. f. E., 1901, in einer Arbeit veröffentlichte, erklärte.

Interessant muss die Mitteilung Fischers erscheinen, dass der Zusatz des $NaHSO_3$ beim Messingbade gerade die umgekehrte Wirkung hervorrufe, wie beim cyankalischen Kupferbade. Der erfahrene Galvanotechniker weiss, dass diese beiden Bäder in ihren Eigentümlichkeiten sehr nahe stehen und Fehler durch fast die gleichen Korrekturen zu beheben sind. Besonders auffallend ist es, dass gerade dem $NaHSO_3$ dieser Gegensatz in der Wirkung zugeschoben wird, und wäre

die fachwissenschaftliche Erklärung dafür interessant genug, um sie zu publizieren.

Nicht unerwähnt will ich lassen, dass die Mehrzahl der Messingbäder in galvanischen Anstalten nach dem von Pfanhauser empfohlenen Rezepte*) arbeiten und auch die Firma J. Gasterstaedt, in welcher Herr Dr. Armin Fischer thätig ist, seit langer Zeit ein Bad von mehreren 100 Litern Inhalt in Verwendung hat, welches bei einer Probe vor der Anschaffung sich als das bestgeeignetste erwies und bisher auch anstandslos funktionierte.

Man kann nur annehmen, dass die Versuche Fischers noch nicht abgeschlossen sind, denn gerade die orientierenden Arbeiten, welche der Galvanotechniker anzustellen hat, bevor er eine Badformel als gut zu bezeichnen berechtigt ist, sind nicht in wenigen Tagen durchzuführen, sondern erfordern eine längere Beobachtung der Bäder, denn zumeist stellen sich Mängel erst im Betriebe heraus, die man im Laboratorium nur allzu leicht übersieht.

*) Siehe auch Dr. H. Stockmeier, Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik. Knapp, Halle a. S., 1899.

Wenn aber Herr Dr. Armin Fischer angiebt, dass ein nach Pfanhauser angesetztes Messingbad schon nach 5 Minuten braune Flecke zieht, d. h. schlecht arbeitet, so ist zu vermuten, dass er andere Präparate gewählt hat als die, die der Galvanotechniker verwendet.

Herr Dr. Armin Fischer wird wohl Gelegenheit nehmen, zu berichten, wie die Lösung ausgesehen hat, wenn sie nach Angabe Pfanhausers bereitet wurde, auch wird er angeben können, welches die elektrochemischen Daten waren, die bei seinen Versuchen mit dem Pfanhauser'schen Bade in Anwendung kamen. Einen weiteren Punkt in der Aufklärung dürfte auch die Analyse des aus dem abgeänderten Bade erhaltenen Messings ergeben.

Elektrochem. Lab. d. Fa. Wilh. Pfanhauser, Wien.

---

## TEMPERATUR UND RENDEMENT DER ELEKTRISCHEN ÖFEN.

Von *Gustave Gin.*

Im Jahre 1898 habe ich die erste Formel inbezug auf die Temperatur derjenigen elektrischen Oefen aufgestellt, deren Lichtbogen in einer Umgebung glühte, die genügend undurchlässig war, sodass man die Erhitzung als adiabatisch betrachten konnte.

Nehmen wir nun an, dass der Cylinder aus gasförmigen Stoffen, welcher als eine Verbindung beider Elektroden anzunehmen ist, als ein Leiter im gewöhnlichen Sinne zu betrachten sei.

Es seien dann l und s seine Länge resp. sein Durchmesser (den wir gleich demjenigen der Elektroden setzen), $\rho$ sei sein Widerstand und c seine spezifische Wärme, bezogen auf die Volumeneinheit.

Es ist dann die in der Zeiteinheit in Wärme umgewandelte Energie $= RI^2$, und die entsprechende Menge der Wärme selbst ist:

$$\frac{1}{A}\left(\frac{I}{s}\right)^2 \rho\, l\, s.$$

Wenn der Lichtbogen durch Körper begrenzt ist, welche eine vollkommen wärmeundurchlässige Schicht bilden (adiabatische Erhitzung), so würde man erhalten

$$\frac{1}{A}\left(\frac{I}{s}\right)^2 \rho\, l\, s = c\, l\, s\, t.$$

Daraus folgt, dass die Temperatur des Lichtbogens in dem Masse wachsen würde, wie das Quadrat der Stromdichte, ferner folgen hieraus die Beziehungen zwischen dem Widerstand und der spezifischen Wärme, bezogen auf Volumeneinheit der Atmosphäre des Bogens. Die obenstehende Formel lässt sich ebensowohl dann anwenden, wenn die Masse, welche den Raum zwischen den Elektroden ausfüllt, flüssig ist oder, mit anderen Worten, wenn es sich um einen Ofen mit Widerstandserhitzung handelt.

Unter der letzteren Voraussetzung ist noch zu bemerken, dass die Grenztemperatur, bei welcher die Reaktionen im elektrischen Ofen vor sich gehen, dieselbe ist, wie die, bei der die dem Strom unterworfenen Körper oder Gemische in Fluss geraten.

Es ist nämlich stets zu bedenken, dass sowohl $\rho$ wie c mit der Temperatur variabel sind, und in dem Masse, in welchem die letztere im Ofen steigt, vermindert sich $\rho$, während C an Wert wächst. Demnach ist der Ausdruck $\frac{\rho}{c}$ die bei der Temperatur e eintretende verminderte Temperaturerhöhung.

Die Berechnung der Temperatur eines elektrischen Ofens unter Zugrundelegung

eines Ofens mit Widerstandserhitzung ist ein sehr verwickeltes Problem, doch ist es möglich, wenigstens eine annähernde Lösung zu geben, wenn man gewisse Thatsachen als gegeben annimmt.

Es seien in Gramm-Kalorien und bezogen auf die Gewichtseinheit der Körper, die der Wirkung des Stromes unterworfen sind:

$C_s$ = die mittlere spezifische Wärme in gewöhnlichem Zustand,
$C_f$ = die latente Schmelzwärme,
$C_l$ = die mittlere spezifische Wärme in flüssigem Zustand,
$C_{rr}$ = die durch die chemischen Vorgänge absorbierte Wärme.

Es seien ferner:

P = das Gewicht der während der Zeiteinheit behandelten Substanz, während der Ofen in vollem Gange ist,
$T_f$, $T_r$ = die Schmelztemperatur und die Temperatur des Reaktionsvorganges,
$\Sigma$ = die Gesamtoberfläche der ausstrahlenden Teile des Ofens.

So erhält man

$$EJ = 1{,}16\,[P\,(C_s T_f + C_f + C_l\,(T_r - T_f) + C_r) + K\Sigma S T_r]$$

Von diesen Ausdrücken kann man $T_r$ annähernd ableiten mit einer Wahrscheinlichkeit, die nicht sehr zufriedenstellend ist, doch kann dieselbe gleichzeitig und besser dazu dienen, eine annähernde Bestimmung von EI zu geben.

Es lässt sich nämlich diese Formel bedeutend vereinfachen, indem man die gesamte Schmelzwärme $C_f$ in dieselbe einführt, und indem man durch K noch den Ausdruck $K\Sigma S$ substituiert, der eine charakteristische Konstante des angenommenen Ofens ist.

Die in Betracht kommende Leistung im Ofen ist dann

$$EJ = 1{,}16\,[P\,(C_f + C_r + C_l\,(T_r - T_f)) + KT_r]$$

und das Rendement der Ausnützung im Ofen ist

$$\frac{P\,[C_f + C_r + C_l\,(T_r - T_f)]}{P\,[C_f + C_r + C_l\,(T_r - T_f)] + KT_r}$$

die man durch die Formel

$$\frac{1}{1 + \dfrac{KT_r}{P\,[C_f + C_r + C_l\,(T_r - T_f)]}}$$

ausdrücken kann.

Diese Formel zeigt, dass das Rendement der Ausnutzung des Ofens sich mit der Reaktionstemperatur vermindert und sich hingegen mit $C_f$ und $C_r$ vermehrt, d. h. mit der Umwandlung der den Veränderungen der physikalischen und chemischen Zustände entsprechenden Energie. Ein gewöhnliches, folgerichtiges Denken würde genügen, um zu begreifen, dass der Teil der aufgewendeten Energie, welche sich in wahrnehmbare Hitze umwandelt, genau derselbe ist, wie derjenige, dem die Erscheinungen der äusseren Ausstrahlungen ihre Entstehung verdanken.

---

## ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE REDUKTION AROMATISCHER UND FETTER NITROKÖRPER.

Von *Joh. Möller*. (Schluss.)

Um sich eine Anschauung über das Wesen dieser Reaktion zu bilden, stellte Chilesotti mehrere Versuche an, welche ergründen sollten, ob der Nitrokörper oder Zwischenphasen der Reduktion, wie Nitroso- und Hydroxylaminkörper, durch den Metallschlamm reduziert werden und so Veranlassung zur Bildung des Amins geben. Letztere könnten ja unter Umständen in Berührung mit oxydierbaren Substanzen, wie es im vorliegenden Falle das Metall ist, mit grosser Geschwindigkeit zum Amin reduziert werden. Aus den Ergebnissen dieser Versuche war dann unmittelbar darauf zu schliessen, ob bei der Reduktion dem Strome nur die Arbeit obliegt, die Metalle niederzuschlagen, welche dann rein chemisch die ganze Reduktion besorgen, oder ob auch primar durch den Strom Reduktionsphasen gebildet werden, welche nun ihrerseits der

reduzierenden Einwirkung des Metalles unterliegen und das Amin bilden.

Chilesotti beobachtete nun den reduzierenden Einfluss von Kupferschlamm sowohl auf den Nitrokörper wie auf die Nitroso- und Hydroxylaminverbindung. Es ergab sich, dass bei der chemischen Reduktion des Nitrobenzols mit Kupferschlamm in alkoholisch-salzsaurer Lösung der grösste Teil derselben unverändert blieb, während Phenylhydroxylamin, unter analogen Bedingungen reduziert, in kurzer Zeit grösstenteils in Anilin übergeführt wurde. Auch ohne Anwesenheit von Alkohol, welcher ja möglicherweise eine so reaktionsfähige Substanz wie das Phenylhydroxylamin an und für sich schon reduzieren konnte, wurde dasselbe Resultat erzielt. Die Anilinbildung war also nur der Wirkung des Kupferschlammes bei Gegenwart von Salzsäure zuzuschreiben, denn bei Abwesenheit desselben resultierte unter den gleichen Bedingungen o- und p-Chloranilin, welche aus Phenylhydroxylamin durch die Salzsäure entstanden waren.

Hiermit war also der Beweis geliefert, dass Phenylhydroxylamin durch fein verteiltes Kupfer bei Gegenwart von Salzsäure sehr schnell zu Anilin reduziert wird.

Aus Nitrosobenzol entstand bei der Reduktion mit Kupferschlamm auf dieselbe Weise Anilin und nebenbei Azoxy- und Azobenzol. Die Reduktion verlief mithin nicht so schnell, dass dem noch übrigen Ausgangskörper nicht die Zeit gegeben wurde, mit seinen Reduktionsprodukten, wie Phenylhydroxylamin, zu Azoxybenzol zusammenzutreten und weiterhin Azobenzol zu bilden. Chilesotti konnte bei der Ausführung der vorher erwähnten Elektrolysen weder das Auftreten von Azoxy- noch Azokörper bemerken, so dass also die Einwirkung der Metalle auf den Nitrosokörper ebensowenig wie auf den Nitrokörper zur Erklärung der Erscheinungen in Betracht kommen konnte, wenn es sich dabei um Kupfer oder Eisen handelte. Die Verwendung von Zinn- und Chromsalzen resp. von Blei- oder Zinkkathoden, modifiziert die Anschauung, da diese Metalle an und für sich Nitrokörper mit grosser Geschwindigkeit reduzieren.

Chilesotti fasst nun den Verlauf der Vorgänge bei dem Boehringer'schen Verfahren zur elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper zu den betreffenden Aminen bei Gegenwart von Kupfer- und Ferrisalzen derart auf, dass der Nitrokörper zunächst elektrolytisch zum Hydroxylaminderivat reduziert und zugleich schwammiges Kupfer auf der Kathode niedergeschlagen resp. Ferrosalz gebildet wird. Letztere reduzieren, wie aus den erwähnten Versuchen hervorgeht, während der Elektrolyse den Hydroxylaminkörper auf rein chemischem Wege mit grosser Geschwindigkeit zum Amin und gehen dabei zugleich wieder in das Kupfer- resp. Ferri-Ion über, welche sich nach Abgabe ihrer elektrischen Ladung an der Kathode niederschlagen und aufs neue dem Hydroxylaminkörper darbieten. Eine offene Frage bleibt vor der Hand, ob neben dieser sekundären Reaktion der Reduktion des Hydroxylaminkörpers durch das Kupfer oder das Ferrosalz eine primäre Reduktion desselben durch den Strom erfolgt.

Wenn nun auch diese Anschauung bei Anwendung von Zinn- und Chromosalzen resp Zink- und Bleikathoden modifiziert wird, da diese Metalle zum Unterschied von Kupfer oder Ferrosalz mit grosser Geschwindigkeit direkt Nitrokörper reduzieren, so darf doch nicht angenommen werden, dass bei Gegenwart dieser Metalle die Arbeit des Stromes nur im Niederschlagen der letzteren besteht. Der Strom kann vielmehr auch hier primär den Nitrokörper reduzieren und Hydroxylamine bilden, welche dann, wie auch der Nitrokörper, auf chemischem Wege durch die niedergeschlagenen Metalle reduziert werden können.

Wie aus den Verfahren zur elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper von Boehringer & Söhne und von Elbs & Silbermann hervorgeht, sind dieselben so miteinander im Prinzipe verwandt, dass die Vorgänge bei beiden durch die Chilesotti'sche Deutung der Erscheinungen ihre Erklärung finden können.

### Elektrolytische Reduktion in alkalischer Lösung.

Die elektrolytische Reduktion der Nitrokörper in alkalischer Lösung wird in der Regel so ausgeführt, dass eine Auflösung oder Suspension derselben in wässeriger oder alkoholischer Kali- resp. Natronlauge, oder auch an Stelle der letzteren Ammoniak unter Verwendung von Platin, Blei, Quecksilber-, und Eisenkathoden als Kathodenflüssigkeit der Einwirkung des Stromes ausgesetzt wird. — Anstatt der freien Lauge benutzen Elbs und Kopp Natriumacetat, welches sie in geringer Menge der Kathodenflüssigkeit zusetzen; letzteres hat den Vorteil, dass die Diaphragmen selbst in der Siedehitze nicht angegriffen werden, ferner können auch viel höhere Stromdichten, als bei der alkalischen

Reduktion sonst üblich war, in Anwendung kommen. Die Lösung ist anfänglich neutral und wird allmählich im Laufe der Elektrolyse alkalisch (Ztschr. f. El. 1898, 108). Dieses Verfahren hat sich für die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper ausserordentlich bewährt, da es gestattet, die Reduktion mit guter Strom- und Materialausbeute glatt bis zu einer bestimmten Phase durchzuführen.

Als Reduktionsphasen in alkalischer Lösung sind Nitroso-, Hydroxylamin-, Azoxy-, Azo-, Hydrazoverbindungen und Amine beobachtet worden.

So erhielt Häussermann (Chem. Ztg. 1893, 129) bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung mittelst Eisenkathode der Hauptsache nach Hydrazobenzol $C_6H_5 \cdot NH - NH \cdot C_6H_5$, ebenso aus o-Nitrotoluol o-Hydrazotoluol $\underset{(2)}{CH_3} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4}NH - NH \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{CH_3}$ und aus o-Nitroanisol $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{CH_3O}$ o-Azoxyanisol $\underset{(2)}{CH_3O} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4}N\overset{O}{\diagup\diagdown}N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{OCH_3}$ neben o-Hydrazoanisol

$$\underset{(2)}{CH_3O} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4}NH - NH \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{OCH_3}.$$

(Chem. Ztg. 1893, 209.)

Löb erhielt bei der Reduktion von Nitrobenzol in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mittelst Platinelektroden Azobenzol und Hydrazobenzol (Ztschr. f. El. 1897, 471), ferner in sehr verdünnter Alkalilauge suspendiert mit Nickelkathode Azoxybenzol als fast ausschliessliches Produkt. (Ztschr. f. El. 1900, 337.) Elbs reduzierte Nitrobenzol in alkoholischer Kalilauge unter Verwendung von Blei- oder Quecksilberkathoden und erhielt dabei nur Azo- und Azoxybenzol, letzteres in grösserer Menge. (Chem. Ztg. 17, 209/10.) In derselben Weise entstand aus p-Nitrotoluol p-Azoxytoluol

$$\underset{(4)}{CH_3} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4}N\overset{O}{\diagup\diagdown}N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_3}$$

und p-Azotoluol $\underset{(4)}{CH_3} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4}N = NC_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_3}$, jedoch aus o-Nitrophenol $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{OH}$ o-Amidophenol $\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{OH}$. Bei der elektrolytischen Reduktion des o-, p-Dinitrophenols in alkoholisch-alkalischer Lösung entstanden nach Elbs o-, p-Amidonitrophenol und o-, p-Diamidophenol. (Journ. f. prakt. Chem. 43, 39.)

$$\underset{(1)}{OH} \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NO_2\,(2) \\ NO_2\,(4) \end{matrix} \rightarrow \underset{(1)}{OH} \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NO_2\,(4) \\ NH_2\,(2) \end{matrix}$$

o-, p-Dinitrophenol o-, p-Amidonitrophenol

$$\rightarrow \underset{(1)}{OH} \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} NH_2\,(2) \\ NH_2\,(4) \end{matrix}$$

o-, p-Diamidophenol

Löb beobachtete ferner die Reduktionserscheinungen bei der Reduktion der Nitrophenole und Nitrobenzoësäuren in wässerig-alkalischer Lösung und fand, dass die Nitrophenole glatt Amidophenole, die Nitrobenzoësäuren jedoch Azo- resp. Azoxy- und Hydrazokörper lieferten. (Ztschr. f. El. 1896, 529.)

o-Nitrophenol $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{OH} \rightarrow$ o-Amidophenol $\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{OH}$.

p-Nitrophenol $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{OH} \rightarrow$ p-Amidophenol $\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{OH}$.

o-Nitrobenzoësäure $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{COOH}$

$\rightarrow$ o-Azoxybenzoësäure $\underset{(2)}{COOH} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4}N\overset{O}{\diagup\diagdown}NC_6H_4 \cdot \underset{(2)}{COOH}$

$\rightarrow$ o-Hydrazobenzoësäure $\underset{(2)}{COOH} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4} \cdot NH - NH \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{COOH}$.

m-Nitrobenzoësäure $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH} \rightarrow$ m-Azobenzoësäure $\underset{(3)}{COOH} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4}N = N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH}$.

p-Nitrobenzoësäure $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{COOH}$

$\rightarrow$ p-Azobenzoësäure $\underset{(4)}{COOH} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4} \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{COOH}$.

Kauffmann und Hof (Chem. Ztg. 1896, 242) erhielten bei der elektrolytischen Reduktion des m-Nitrobenzylalkohols in alkalischer Lösung m-Azobenzylalkohol und m-Azobenzoësäure,

$$\underset{(1)}{NO_2} \cdot \underset{}{C_6H_4} \cdot \underset{(3)}{CH_2OH} \rightarrow \underset{(3)}{CH_2OH} \cdot C_6H_4N = \underset{(1)}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{CH_2 \cdot OH}$$

m-Nitrobenzylalkohol → m-Azobenzylalkohol

ferner aus m-Nitrobenzaldehyd ebenfalls die letzteren beiden Körper. Die Bildung des Azoalkohols und der Azosäure ist dabei auf die Einwirkung des Alkalis auf den Nitrobenzaldehyd insofern zurückzuführen, als dieser zunächst durch dasselbe in Nitrobenzylalkohol und Nitrobenzoësäure gespalten wird, welche letztere dann der elektrolytischen Reduktion unterliegen. **Löb** erhielt bei der Reduktion des m-Nitrobenzaldehydes ebenfalls m-Azobenzylalkohol und m-Azobenzoësäure (Ztschr. f. El. 1899, 456), als Hauptprodukt aber m-Azobenzoësäurebenzylalkohol

$$\underset{(3)}{COOH} \cdot C_6H_4N = \underset{(1)}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{CH_2OH},$$

einen gemischten Azokörper. Diese Beobachtung veranlasste **Löb**, eine direkte Elektrosynthese von gemischten Azokörpern anzustreben, indem er die Komponenten der gewünschten Verbindungen in äquimolekularen Verhältnissen unter bestimmten Bedingungen, welche das Zusammentreten der Reste während der Azophase ermöglichen, reduzierte. Die Reaktion gelang auf diese Weise mit m-Nitrobenzoësäure und p-Nitrotoluol, m-Nitrobenzolsulfosäure und m-Nitrobenzoësäure, p-Nitranilin und m-Nitrobenzoësäure, p-Nitranilinsulfonsäure und m-Nitrobenzolsäure, p-Nitrodimethylanilin und m-Nitrobenzoësäure, o-Nitrotoluol und Nitrobenzol. Die gemischten Azokörper, welche dabei entstanden, sind folgende:

Azo-p-Toluol-m-Benzoësäure $\underset{(4)}{CH_3} \cdot C_6H_4N = \underset{(1)}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH}$,

m-Sulfo-m-Azobenzoësäure $\underset{(3)}{SO_3H} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{N} = N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH}$,

Azo-p-Amidobenzol-m-Benzoësäure $\underset{(4)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{N} = N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH}$,

Azo-p-Amidosulfo-m-Benzoësäure $\underset{(4)}{NH_2} \cdot SO_3H \cdot \underset{(1)}{C_6H_3} \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH}$,

Azo-p-Dimethylamidobenzol-m-Benzocsaure $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > \underset{(4)}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{N} = N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH}$ und

o-Methylazobenzol $\underset{(2)}{CH_3} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{N} = N \cdot C_6H_5$.

Es gelang also, Azoverbindungen herzustellen, bei welchen die Substituenten in beliebiger Stellung zur Azobindung stehen, während nach dem **Griess**'schen Verfahren nur in der Ortho- und Parastellung substituierte Azokörper erhalten werden können.

Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel erhält durch elektrolytische Reduktion einer alkalischen Lösung der gelben Kondensationsprodukte der p-Nitroluolsulfosäure $\underset{(4)}{CH_3} \cdot C_6H_3 \cdot \underset{(1)}{NO_2} \cdot HSO_3$, welche aus Azoxystilbendisulfosäure, Azostilbendisulfosäure und Dinitrostilbendisulfosäure bestehen, mit Kathoden aus Platin, Nickel und Eisen orange Farbstoffe.

Wie bereits erwähnt, führt **Elbs** die elektrolytische Reduktion aromatischer Mono-Nitrokörper in schwach alkalischer, anfangs neutraler Lösung aus, indem er der Kathodenflüssigkeit an Stelle der sonst üblichen Alkalilauge Natriumacetat zufügt. Es gelang auf diese Weise, je nach der Dauer der Stromeinwirkung Azo-, Azoxy- und Hydrazoverbindungen in guter Ausbeute, zuweilen sogar quantitativ, zu erhalten. Amine traten seltener auf. Während die m-Nitrokörper stets Azoderivate lieferten, gaben einige o- und p-Nitroverbindungen die Amine als einziges Produkt. Diese Thatsache findet ihre Erklärung darin, dass die Nitroso- oder Hydroxylaminderivate, welche ja als Zwischenstufen der Reduktion stets vorübergehend in der Lösung sich befinden, bereits vor der Bildung des Azoxykörpers einer anderen Reaktion unterliegen. Da der Azoxykörper, wie aus den **Haber**'schen Untersuchungen (loc. cit.) hervorgeht, durch weitere Reduktion die Bildung des Hydrazo- und fernerhin des Azokörpers veranlasst, so können diese natürlich ebenfalls nicht auftreten. Zur Erklärung dieses abweichenden Verhaltens wird angenommen, dass die bei der Reduktion intermediär auftretenden Nitroso- resp. Hydroxylaminderivate einiger o- und p-Nitroverbindungen in Chinonderivate übergehen. So entsteht beispielsweise aus p-Nitranilin $\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{NO_2}$ das zugehörige p-Nitrosoanilin $\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{NO}$ resp. Hydroxylamin

$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH(OH)$, welche sich in Chinon-
(1) (4)
diimid $NH = C_6H_4 = NH$ oder Chinonimid
(1) (4)
oxim $NH = C_6H_4 = NOH$ umlagern.
(1) (4)

1) $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH(OH) = H_2O + NH$
(1) (4) (1)
p-Hydroxylaminanilin
$= C_6H_4 = NH.$
(4)
Chinondiimid

2) $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO = NH = C_6H_4 = NOH.$
(1) (4) (1) (4)
p-Nitrosoanilin Chinonimidoxim

Das Chinondiimid resp. Chinonimidoxim wird dann weiter zu p-Phenylendiamin reduziert.

1) $NH = C_6H_4 = NH + 2\,H$
(1) (4)
Chinondiimid
$= NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2.$
(1) (4)
p-Phenylendiamin.

2) $NH = C_6H_4 = NOH + 4\,H$
(1) (4)
Chinonimidoxim
$= H_2O + NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2.$
(1) (4)
p-Phenylendiamin.

Analog verhalten sich o-Nitranilin, o-Nitrophenol und p-Nitrophenol. Letztere jedoch nur, wenn das Hydroxyl keine Alkylgruppe, welche die Chinonbildung verhindert, enthält. So geht z. B. o-Nitrophenol $OH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$
(1) (2)
zunächst in o-Nitrosophenol $OH \cdot C_6H_4 \cdot NO$
(1) (2)
oder den Hydroxylaminkörper
$OH \cdot C_6H_4 \cdot NH(OH)$
(1) (2)
über, welche sich in Chinonderivate umlagern.

1) $OH \cdot C_6H_4 \cdot NO = O = C_6H_4 = NOH$
(1) (2) (1) (2)
o-Nitrosophenol Chinonoxim

2) $OH \cdot C_6H_4 \cdot NH(OH) = H_2O$
(1) (2)
$+ O = C_6H_4 = NH.$
(1) (2)
Chinonimid

Durch weitere Reduktion entsteht aus letzteren o-Amidophenol.

1) $O = C_6H_4 = NOH + 4\,H$
(1) (2)
Chinonoxim
$= H_2O + OH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$
(1) (2)
o-Amidophenol

2) $O = C_6H_4 = NH + 2\,H = OH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$
(1) (2) (1) (2)
Chinonimid o-Amidophenol.

Alkylierte Phenole liefern dagegen Azokörper. So o-Nitroanisol $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$
(1) (2)
o-Azoxyanisol und weiterhin o-Hydrazo- und o-Azoanisol. Es treten hier also Hydroxylamin- und Nitrosokörper in bekannter Weise zum Azoxykörper zusammen:

1. $CH_3 \cdot OC_6H_4 \cdot NH(OH) + NO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$
(1) (2) (2) (1)
o-Hydroxylaminanisol o-Nitrosoanisol
$= H_2O + CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N \overset{O}{\diagup\!\!\diagdown} N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$
(1) (2) (1)
o-Azoxyanisol.

2) $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N \overset{O}{\diagup\!\!\diagdown} N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 + 4\,H = H_2O + CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH - NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$
(1) (2) (1) (1) (2) (1)
o-Azoxyanisol o-Hydrazoanisol

3) nach **Naber's** Anschauungen über die Azobenzolbildung in alkalischer Lösung (loc. cit.)
$3\,CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH - NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 + 2\,CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$
(1) (2) (1) (1) (2)
o-Hydrazoanisol

$= 3\,H_2O + 2\,C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N \overset{O}{\diagup\!\!\diagdown} N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 + 3\,CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$
(2) (1) (1) (2) (1)
o-Azoxyanisol o-Azoanisol

Ortho- und Paranitroamine, in denen die Amidogruppe Säurereste enthält, verhalten sich ebenso, weil ihre Nitroso- und Hydroxylaminverbindungen nicht im Stande sind, sich zu Chinonderivaten umzulagern. So resultiert z. B. aus p-Nitrobenzoyldiphenylamin

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CO \end{matrix} > N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$
(4) (1)
p-Azoxydibenzoyldiphenylamin

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CO \end{matrix} > N \cdot C_6H_4 N \overset{O}{\diagup\!\!\diagdown} N \cdot C_6H_4 \cdot N < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CO \end{matrix}$$
(4) (1) (4)

durch Kondensation der Nitroso- und Hydroxylaminverbindung.

Alkylierte p- oder o-Nitroamine gehen jedoch durch Reduktion in die betreffenden Diamine über, weil der intermediären Bildung von Chinonderivaten nichts entgegensteht.

Demnach liefert z. B. p-Nitrodiphenylamin $\frac{C_6H_5}{H} > N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (4) (1) p-Amidodiphenylamin, $\frac{C_6H_5}{H} > N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (4) (1) wie folgt:

1a)

$$\frac{C_6H_5}{H} > N \cdot C_6H_4 \cdot NO = N \cdot C_6H_5 = C_6H_4 = NOH$$

(4) (1) (4) (1)

p-Nitrosodiphenylamin Phenylchinonimidoxim

2a)

$$\frac{C_6H_5}{H} > N \cdot C_6H_4 \cdot NH(OH) = H_2O + N \cdot C_6H_5 = C_6H_4 = NH$$

(4) (1) (4) (1)

p-Hydroxylamindiphenylamin Phenylchinondiimid

1b)

$$N \cdot C_6H_5 = C_6H_4 = NOH + 4\,H = H_2O + \frac{C_6H_5}{H} > N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$$

(4) (1) (4) (1)

Phenylchinonimidoxim p-Amidodiphenylamin

2b)

$$N \cdot C_6H_5 = C_6H_4 = NH + 2\,H = \frac{C_6H_5}{H} > N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$$

(4) (1) (4) (1)

Phenylchinondiimid p-Amidodiphenylamin.

Aus dem Vorstehenden geht nun auch hervor, weshalb disubstituierte m-Nitroverbindungen stets Azokörper liefern, dieselben sind eben nicht befähigt, Chinonderivate zu liefern.

**Elbs** und seine Schüler unterwarfen eine grössere Anzahl von Mononitrokörpern der elektrolytischen Reduktion in schwach alkalischer Lösung und erhielten in den meisten Fällen Azoxy-, Hydrazo- und Azokörper in guter Ausbeute, seltener Amine und fast nie schlecht definierte Produkte. So resultierten Azo-, Azoxy-, Hydrazokörper zuweilen neben mehr oder weniger Amin aus folgenden Nitrokörpern:

Nitrobenzol, o-Nitrotoluol, m-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol, p-Nitro-o-Xylol, p-Nitro-m-Xylol, o-Nitrobenzylanilin, p-Nitrobenzylanilin, Nitrotolylaminophenylmethan, Nitroleukomalachitgrün, o-Nitrodiphenyl, p-Nitrodiphenyl, o-Chlornitrobenzol, m-Chlornitrobenzol, p-Chlornitrobenzol, p-Dichlornitrobenzol, o-Bromnitrobenzol, m-Bromnitrobenzol, m-Jodnitrobenzol, p-Jodnitrobenzol, o-Chlor-m-Nitrotoluol, o-Chlor-p-Nitrotoluol, p-Chlor-o-Nitrotoluol, p-Chlor-m-Nitrotoluol, Nitrobenzol-m-Sulfosäure, o-Nitrotoluol-p-Sulfosäure, p-Nitrotoluol-o-Sulfosäure, o-Nitrophthalsäure, m-Nitrophthalsäure, m- und p-Nitrobenzonitril, m-Nitroanilin, m-Nitro-p-Toluidin, m-Nitro-o-Toluidin, m-Nitromethylanilin, m-Nitrodimethylanilin, m-Nitrodimethyl-o-Toluidin, p-Nitroacetanilid, p-Nitroacetyldiphenylamin, Benzoyl-p-Nitrodiphenylamin, o-Nitroanisol, o-Nitrophenetol, p-Nitroanisol, p-Nitrophenetol und α-Nitro-β-Naphthyläthyläther. Amine wurde aus folgenden Nitrokörpern erhalten:

o-Nitroanilin, o-Nitro-p-Toluidin, p-Nitroanilin, p-Nitro-o-Toluidin, p-Nitrodimethylanilin, p-Nitrodiphenylamin, o-Nitrophenol und p-Nitrophenol.

Zuweilen bildete sich bei der elektrolytischen Reduktion in schwach alkalischer Lösung als Nebenprodukt ein Körper, dessen Auftreten ausser bei der Reduktion des p-Nitrophenols sonst nur in saurer Lösung beobachtet wurde. Es ist dieses das p-Amidophenol, welches beispielsweise bei der Reduktion des p-Nitrodimethylanilins von **Rohde** (Ztschr. f. Elektroch. 1900, 331) beobachtet wurde. Derselbe erhielt bei Zimmertemperatur Dimethyl-p-Phenylendiamin, in der Hitze jedoch Dimethylamin und p-Amidophenol. Das p-Amidophenol entsteht hierbei durch Spaltung und Reduktion aus dem intermediär auftretenden Chinondiimidkörper wie folgt:

Es bildet sich zunächst aus p-Nitrodimethylanilin durch Reduktion das Phenylhydroxylaminderivat,

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \rightarrow NH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$$

(4 (1) (4) (1)

p-Nitrodimethylanilin p-Dimethylanilinhydroxylamin

welches zum Chinondiimidkörper umgelagert wird.

$$\underset{(4)}{NH(OH)} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{N(CH_3)_2} = \underset{(4)}{NH} = C_6H_4 = \overset{(1)}{\underset{V}{N}} \lt^{OH}_{(CH_3)_2}$$

p-Dimethylanilinhydroxylamin Dimethylchinonimidoxim

Letztere spaltet in der Hitze Dimethylamin ab und wird zum p-Amidophenol reduziert.

$$\underset{(4)}{NH} = C_6H_4 = \underset{(1)}{N(CH_3)_2\,OH} = NH(CH_3)_2 + \underset{(4)}{NH} = C_6H_4 = \underset{(1)}{O}$$

Dimethylchinonimidoxim Dimethylamin Chinonimid

$$\underset{(4)}{NH} = C_6H_4 = \underset{(4)}{O} = 2H = \underset{(4)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{OH}$$

Chinonimid p-Amidophenol

Die niedrigste Reduktionsphase bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrokörpern, das Nitrosoderivat, direkt nachzuweisen, gelang bislang in alkalischer Lösung ebensowenig, wie in saurer. Dass dasselbe jedoch vorübergehend in der Lösung sich befindet, konnte Haber (Ztschr. f. El. 1898, 506) beweisen, indem er Nitrobenzol bei Gegenwart von Hydroxylamin und α-Naphthol reduzierte und das aus Nitrosobenzol entstandene Benzolazo-α-Naphthol, einen durch seine Eigenschaften gekennzeichneten roten Farbstoff, identifizierte.

$$C_6H_5 \cdot NO + NH_2(OH) + C_{10}H_7 \cdot OH = 2H_2O + C_6H_5N = N\ C_{10}H_6 \cdot OH$$

Benzolazo-α-Naphthol

In weit besserer Ausbeute als bei der Reduktion in saurer Lösung konnten Haber und Schmidt (Ztschr. f. phys. Ch. 1900, 271) den Hydroxylaminkörper aus alkalischer Lösung isolieren. Dieselben erhielten durch elektrolytische Reduktion einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung von Nitrobenzol unter Zusatz von Chlorammonium Phenyl-β-Hydroxylamin in einer Stromausbeute von 38%.

### Theorie der elektrolytischen Reduktion in alkalischer Lösung.

Von den Theorien über die elektrolytische Reduktion der Nitrogruppe in alkalischer Lösung sind die von Löb und von Haber zu nennen. Löb legt seinen Anschauungen über die Reduktionserscheinungen die Theorie der elektrolytischen Dissociation zu Grunde. Haber macht auf Grund verschiedener Versuche die Bildung jeder Reduktionsphase von einem bestimmten Kathodenpotentiale abhängig, analog den betreffenden Ausführungen über die Theorie der Reduktion der Nitrogrupge in saurer Lösung.

Bei der Reduktion in alkalischer Lösung fällt nach Löb (Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse organischer Verbindungen, Halle 1899) die Rolle des reduzierenden Agens nicht dem nascierenden Wasserstoff, sondern dem an der Kathode abgeschiedenen Metalle, etwa dem Natrium, vermöge seiner Eigenschaft, Hydroxylionen zu bilden, zu. In der zu elektrolysierenden Lösung befinden sich nach Massgabe der Theorie der elektrolytischen Dissociation neben den Molekülen des Nitrokörpers und den nicht dissociierten Teilen des Wassers und der Natronlauge mit ihren elektrischen Ladungen versehene Natrium- und Hydroxylionen, ferner zu vernachlässigende Mengen von Wasserstoff-Ionen. Der elektrische Strom schafft nun Natriumionen an den negativen und Hydroxylionen an den positiven Pol. Die Natriumionen haben nach Abgabe ihrer elektrischen Ladung und Uebergang in den atomistischen oder molekularen Zustand das Bestreben, neue Hydroxylionen zu bilden, welche sie entweder dem Wasser oder dem Nitrokörper entnehmen können. Würden die Hydroxylionen dem Wasser entnommen, sich also das Natrium mit den Hydroxylionen desselben verbinden, also Wasserstoff in Freiheit setzen, so müsste man annehmen, dass die Bindung der Hydroxylgruppen im Wasser eine weniger feste wäre, als diejenige der Sauerstoffatome in der Nitrogruppe. Daraus folgte dann die Unmöglichkeit, Nitrokörper in alkalischer Lösung reduzieren zu können, was jedoch bekanntlich den Thatsachen widerspricht. Es ist auch ausserdem undenkbar, dass der weit weniger positive Wasserstoff den Sauerstoff vom Stickstoffatom in der Nitrogruppe zu trennen vermöchte, wenn letzteres das stark positive Natrium nicht bewirken kann. Es muss demnach also angenommen werden, dass das Natrium, um Hydroxylionen zu bilden,

zuerst der Nitrogruppe Sauerstoff entnimmt unter Rückbildung der Natronlauge. Betrachtet man nun immer zwei Moleküle des Nitrokörpers als an der Reaktion beteiligt, so entsteht bei Auslösung eines Sauerstoffatomes eine Klasse von Verbindungen, die unbekannt ist, jedoch als niedrigste Reduktionsphase angesehen werden kann. (R bedeutet ein aromatisches Radikal):

$$\begin{matrix} RNO_2 \\ RNO_2 \end{matrix} + Na_2 + H_2O$$
$$= 2\,NaOH + RN \langle {}^{O}_{O} \rangle NR.$$

Bei Entfernung von zwei Sauerstoffatomen aus zwei Molekülen des Nitrokörpers resultiert der Nitrosokörper:

$$\begin{matrix} RNO_2 \\ RNO_2 \end{matrix} + 2Na_2 + 2H_2O$$
$$= 2RNO + 4NaOH$$

und bei Loslösung von drei Sauerstoffatomen der Azoxykörper:

$$\begin{matrix} RNO_2 \\ RNO_2 \end{matrix} + 3Na_2 + 3H_2O$$
$$= 6NaOH + RN \overset{O}{\triangle} NR.$$

Endlich bei Entziehung aller Sauerstoffatome treten die Reste RN = = NR nach Abgabe ihrer elektrischen Ladung zum Azokörper zusammen:

$$\begin{matrix} RNO_2 \\ RNO_2 \end{matrix} + 4Na_2 + 4H_2O$$
$$= 8NaOH + RN = NR.$$

Das Natrium in alkalischer Lösung wirkt also ebenso wie der Wasserstoff in saurer, es bilden sich Nitroso-, Azoxy- und Azoverbindungen. Nach Löb besteht die wahre Reduktion in alkalischer Lösung in der Bildung von Azoxy- und Azokörpern und beruht die Thatsache, dass auch Hydrazo- und Amidoverbindungen auftreten, auf der weiteren Einwirkung von Wasserstoff auf den Azokörper, wenn eine Reduktion durch Natrium nicht mehr erfolgen kann, d. h. also wenn die typische Reduktion in alkalischer Lösung beendigt ist.

Haber (Ztschr. f. El. 1898, 506) zeigt ebenso wie bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung, dass die Bildung der Reduktionsprodukte vom Potential der Elektrode abhängt. Er unterwirft zu diesem Zwecke die alkoholisch-alkalische Lösung von Nitrobenzol (25 g Nitrobenzol, 50 g Wasser, 350 g Alkohol und 40 g Aetznatron) der elektrolytischen Reduktion mittelst einer platinierten Platinelektrode und misst die verschiedenen Kathodenpotentiale mit Hilfe einer Zehntelnormalelektrode. Die Reduktionsenergie wird durch kathodische Polarisation mittelst einer äusseren Stromquelle allmählich gesteigert, indem die platinierte Platinelektrode, welche anfangs in der Lösung ein Potential von — 0,72 Volt gegen die Zehntelnormalelektrode zeigt, immer negativer wird und bis auf — 1,29 Volt gebracht werden kann.

Haber erhielt nun bei einem Versuche unter Anwendung eines bestimmten Kathodenpotentiales gegen die Zehntelnormalelektrode hauptsächlich Azoxybenzol neben Azobenzol, Hydrazobenzol und Anilin. Das Auftreten von Azoxybenzol ist nach Haber's Untersuchungen auf die Kondensation von Nitrosobenzol mit Phenyl-$\beta$-Hydroxylamin zurückzuführen, eine Reaktion, die schon früher von Bamberger konstatiert worden war:

$$C_6H_5 \cdot NO + C_6H_5NH(OH)$$
$$= H_2O + C_6H_5 \cdot N \overset{O}{\triangle} N \cdot C_6H_5.$$

Dass das Nitrosobenzol bei der Reduktion in alkalischer Lösung vorübergehend als Zwischenstufe in der Lösung vorhanden ist, konnte Haber nachweisen, indem er Nitrobenzol unter Zusatz von $\alpha$-Naphthol und Hydroxylamin reduzierte, wobei aus dem Nitrosobenzol Benzolazo-$\alpha$-Naphthol entstand.

$$C_6H_5 \cdot NO + NH_2 \cdot OH + C_{10}H_7 \cdot OH$$
$$= 2H_2O + C_6H_5 \cdot N$$
$$= N \cdot C_{10}H_7 \cdot OH \text{ Benzolazo-}\alpha\text{-Naphthol.}$$

Isolieren lässt sich das Nitrosobenzol nicht, da es bei der Reduktion überhaupt nur in Spuren auf eine messbare Zeit bestehen kann. Das Phenyl-$\beta$-Hydroxylamin wurde vor kurzem von Haber und Schmidt bei der elektrolytischen Reduktion einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung von Nitrobenzol in grösserer Menge isoliert (Ztschr. f. phys. Chemie 1900, 271), so dass also damit der Beweis seiner Bildung in alkalischer Lösung gegeben ist. Die Bildung des Hydrazobenzols ist auf die weitere Reduktion des Azoxybenzols zurückzuführen, während das Anilin

$$C_6H_5 \cdot N \overset{O}{\triangle} N \cdot C_6H_5 + 4H$$
$$= H_2O + C_6H_5NH - NH \cdot C_6H_5$$

aus Phenylhydroxylamin und in Spuren auch aus Hydrazobenzol bei tieferen Kathodenpotentialen entstanden war:

$$C_6H_5 \cdot NH(OH) + 2H = H_2O + C_6H_5 \cdot NH_2$$
$$C_6H_5NH - NH \cdot C_6H_5 + 2H = 2C_6H_5NH_2.$$

Für die Azobenzolbildung kommen nach neueren Untersuchungen zwei Möglichkeiten in Betracht. Dasselbe entsteht nach den

Beobachtungen von Bamberger und Brady (Ber. d. D. chem. Ges. 1900, 271) bei der Einwirkung von alkoholischem Alkali auf Phenylhydroxylamin, und könnte seine Bildung daher bei der elektrolytischen Reduktion in alkoholisch-alkalischer Lösung in dieser Weise gedeutet werden:

$$2C_6H_5NH(OH) = 2H_2O + C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5.$$

Eine zweite Möglichkeit besteht darin, dass die Azobenzolbildung auf den oxydierenden Einfluss des Nitrobenzols auf Hydrazobenzol in alkalischer Lösung zurückzuführen ist, eine Reaktion, welche auf rein chemischem Wege nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$2C_6H_5NO_2 + 3C_6H_5NH - NH \cdot C_6H_5 = 2C_6H_5N \overset{O}{\triangle} NC_6H_5 + 3H_2O + 3C_6H_5N = NC_6H_5.$$

Versuche über die Geschwindigkeit der beiden genannten Reaktionen haben Haber dazu geführt, die Azobenzolbildung in erster Linie der Einwirkung von Nitrobenzol auf Hydrazobenzol zuzuschreiben. Mit Rücksicht auf diese Ergebnisse seiner Untersuchungen hat Haber für die elektrolytische Reduktion in alkalischer Lösung folgendes Schema aufgestellt, in welchem die senkrechten Pfeile elektrolytische Reduktionsvorgänge, die schrägen rein chemische Reaktionen andeuten:

$C_6H_5NO_2$ ↓ $C_6H_5NO$ ↓ $C_6H_5NH(OH)$ ↓ $C_6H_5NH_2$.

$C_6H_5NO_2$ ↙ $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$

$C_6H_5NO$ ↙ $C_6H_5 \cdot N \overset{O}{\triangle} N \cdot C_6H_5$ ↖ $C_6H_5NH(OH)$

$C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$ ↓ $C_6H_5NH - NH \cdot C_6H_5$

$C_6H_5 \cdot N \overset{O}{\triangle} N \cdot C_6H_5$ ↓ $C_6H_5NH - NH \cdot C_6H_5$ ↖ (→ $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$)

$C_6H_5NH - NH \cdot C_6H_5$ ↓ $C_6H_5NH_2$.

## Elektrolytische Reduktion fetter Nitrokörper.

Ueber die elektrolytische Reduktion fetter Nitrokörper liegen bislang nur sehr wenige Resultate vor. So enthält das Boehringersche Patent (D. R. P. 116492 und 117007) Angaben, nach welchen es auch gelingt, fette Nitrokörper in wässeriger oder alkoholisch-wässeriger Salzsäure gelöst oder suspendiert in fast theoretischer Ausbeute unter Anwendung von Zinnkathoden oder indifferenten Kathoden und Zusatz von Metallsalzen zu den entsprechenden Aminen zu reduzieren.

Allgemeine Gesetzmässigkeiten bei der elektrolytischen Reduktion fetter Nitrokörper hat Pierron (Bull. Soc. Chim. Paris 21, 780—785; Ref. Ztschr. f. El. 1900, 18) gefunden. Derselbe reduzierte den betreffenden Nitrokörper in 10- bis 15-prozentiger alkoholischer Schwefelsäure gelöst mit einer Nickelkathode bei einer Stromdichte von 4 bis 7,5 Amp. pro qdm und erhielt bei Temperaturen unter 20° β-Alkylhydroxylamine:

$$R \cdot NO_2 + 4H = H_2O + R \cdot NH(OH),$$

bei 70 bis 75° die Amine:

$$R \cdot NO_2 + 6H = 2H_2O + R \cdot NH_2.$$

Er konnte so aus Nitromethan $CH_3NO_2$ → β-Methylhydroxylamin $CH_3 \cdot NH(OH)$ und Methylamin $CH_3NH_2$ erhalten, ebenso aus: Nitroäthan $C_2H_5NO_2$ → β-Aethylhydroxylamin $C_2H_5NH(OH)$ und Aethylamin $C_2H_5NH_2$, und ferner aus n-Nitropropan

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$ → β-n-Propylhydroxylamin $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH(OH)$

und n-Propylamin $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Wurde an Stelle der verdünnten Schwefelsäure konzentrierte Salzsäure oder 90prozentige Schwefelsäure als Kathodenflüssigkeit verwandt, so war der Reduktionsvorgang ein anderer. Im wesentlichen entstand ein Oxim, welches sich in Hydroxylamin und Aldehyd spaltete, so z. B.:

$$CH_3NO_2 + 2H = CH_2 = NOH + H_2O$$

Nitromethan — Formaldoxim

$$CH_2 = NOH + H_2O = NH_2 \cdot OH + H \cdot COH$$

Hydroxylamin — Formaldehyd.

# LEITUNGSWIDERSTAND BEZW. -VERMÖGEN VON METALLEN, LEGIERUNGEN UND GELÖSTEN ELEKTROLYTEN.

Von *Rudolf Mewes.*

## I. Gesetze des Leitungsvermögens bei gleicher Temperatur nach Liebenow und Mewes.

Bereits mehrfach habe ich in der »Elektrochemischen Zeitschrift« auf das Ohm'sche Gesetz und im Anschluss daran auf die Tragweite der Leitungsgesetze für elektrische Vorgänge überhaupt und im besonderen für elektrochemische Vorgänge hingewiesen, da ja bei diesen es sich vorwiegend um elektrolytische Prozesse und somit um die dabei ins Spiel tretenden Widerstandserscheinungen des elektrischen Stromes handelt. Auch in einer längeren Arbeit über das Ohm'sche Gesetz in »Dinglers polytechnisches Journal« habe ich diese Fragen bereits berührt, aber noch nicht vollständig an der Hand des gesamten, ausserordentlich reichhaltigen Beobachtungsmaterials bewältigen können. Wenn dies auch in der vorliegenden Arbeit nicht möglich sein wird, so will ich doch versuchen, die in den genannten Zeitschriften angefangenen Untersuchungen zu erweitern und wenigstens in theoretischer Hinsicht zu einem gewissen Abschluss zu bringen suchen, wobei naturlich die früheren Arbeiten bezw. Andeutungen nach Möglichkeit Berücksichtigung finden müssen.

Beim Strömen der Elektrizität durch einen geschlossenen Leiter tritt infolge der bedeutenden Fortpflanzungsgeschwindigkeit des elektrischen Stromes, in Kupferdrähten immerhin noch 4000 bis 6000 km in der Sekunde, fast momentan ein stationärer Zustand ein, sodass in gleichen Zeiten durch jeden Querschnitt gleiche Elektrizitätsmengen hindurchfliessen. Die Menge der im Stromkreise fliessenden Elektrizität können wir, da wir ja nur Differenzzustände zu beobachten vermögen, nicht direkt messen. Wir müssen daher auf die Menge der fliessenden Elektrizität, die Stärke des galvanischen Stromes, genau in derselben Weise, wie dies bei der Wärme und beim Licht geschieht, aus den Wirkungen des Stromes schliessen; vorzüglich sind es zwei Wirkungen, welche man zur Messung derselben benutzt, nämlich die chemischen und die magnetischen Vorgänge, welche einerseits bei der Elektrolyse oder der Zersetzung binärer chemischer Verbindungen in ihre Elemente bezw. Radikale durch den Strom stattfinden, andererseits bei der Induktion und dem Elektromagnetismus in der Tangentenbussole oder im Galvanometer durch mechanische Arbeitsleistungen ausserhalb des Stromkreises wirksam werden.

Bei der ersten Art von Messapparaten, den Voltametern, erhält man, da die Wärmetönung der in Frage kommenden chemischen Verbindungs- und Scheidungsvorgänge, d. h. die ent- bezw. gebundenen Wärmemengen, durch die zahlreichen Beobachtungen der Chemie, insbesondere der Thermochemie, genau bekannt sind, den Bruchteil der elektromotorischen Kraft E, welcher in der Zeiteinheit wirklich durch den Stromkreis hindurchgegangen ist, direkt in Wärmemass.

Bezeichnet man nun die elektromotorische Kraft des bei einem bestimmten Versuche gebrauchten galvanischen Stromes mit E, die Summe der Widerstände mit W, so erhält man für die Menge der in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt des Drahtes strömenden Elektrizität

$$e = E\,(W). \qquad 1)$$

Befindet sich in dem Stromkreis eine Zersetzungzelle (Voltameter), so wird in derselben in der Zeiteinheit durch die strömende Elektrizität eine gewisse Quantität J Knallgas entwickelt; die Beobachtung ergiebt weiter, dass die Menge des entwickelten Knallgases der Dauer des Stromdurchganges direkt proportional ist. Da bei konstantem Stromdurchgange in gleichen Zeiten die gleiche Elektrizitätsmenge den Stromkreis durchfliesst, so folgt aus dieser Beobachtung, dass die Menge des entwickelten Knallgases der Menge der strömenden Elektrizität proportional ist. Das Gleiche muss auch stattfinden, wenn in gleichen Zeiten den Stromkreis verschiedene Elektrizitätsmengen durchfliessen, oder es muss die in gleichen Zeiten den Stromkreis durchfliessende Elektrizitätsmenge der Menge des entwickelten Knallgases proportional sein. Ist J die in der Zeiteinheit entwickelte Knallgasmenge, a eine Konstante, so muss

$$J = ae = aE\,(W) \qquad 2)$$

sein.

Da J die durch den Stromkreis wirklich hindurchgegangene, E die erzeugte Elektrizitätsmenge ist, so muss die aus dem

Stromkreis nach aussen ausgestrahlte bezw. in irgend einer Form nach aussen abgegebene Elektrizitätsmenge, wenn J und E in Wärmemass gegeben werden, für die Zeiteinheit gleich dem Unterschiede beider Grössen sein. Aus Gleichung 2 folgt

$$E : J = W : a \text{ oder } E - J : W - a = J : a$$

d. h. $$V = E - J = (W - a)\, J : a \qquad 3)$$

Die nach aussen abgegebene Elektrizitätsmenge $V \cdot E - J$ kann jedoch mit Hilfe der Tangentenbussole oder eines Galvanometers gemessen werden. Bezeichnet man die abstossende Kraft einer Tangentenbussole mit i, so muss, wenn diese abstossende Kraft der in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt des Drahtes strömenden Elektrizität e proportional ist,

$$i = b \cdot e = b \frac{E}{W} \qquad 4)$$

sein, da eben die durch den Draht strömende Elektrizität es ist, welche die Ablenkung hervorruft. Streng genommen, trifft diese allgemein in den physikalischen Lehr- und Handbüchern angeführte Begründung der Gleichung 4 nicht zu; denn in Wahrheit wird die Ablenkung der Magnetnadel in der Tangentenbussole durch die aus dem Stromkreise austretende Elektrizitätsmenge $E - J$ bewirkt. Man muss daher richtiger setzen

$$i = b \frac{E - J}{W} = \frac{b \cdot V}{W} \qquad 5)$$

Es scheint hier ein wichtiger Punkt vorzuliegen, der meines Wissens noch nicht berücksichtigt worden ist. Aus Gleichung 4 folgt

$$\frac{E}{i} = \frac{W}{b} \text{ oder } E - i : W - b = i : b,$$

d. h. die im Stromkreis gebliebene Elektrizitätsmenge

$$J = E - i = \frac{W - b}{b} \cdot i \qquad 6)$$

Aus Gleichung 2 und 4 folgt

$$\frac{iW}{b} = \frac{JW}{b} \text{ oder } \frac{i}{J} = \frac{b}{a} \qquad 7)$$

Das Verhältnis der Konstanten b und a giebt somit das Verhältnis der ausgestrahlten zur fortgeleiteten Elektrizitätsmenge an. Aus Gleichung 3 und 5 folgt dagegen für dies Verhältnis

$$\frac{i}{J} = \frac{W - a}{a} \cdot \frac{b}{W} = \frac{b}{a} \cdot \left(1 - \frac{a}{W}\right) \qquad 8)$$

Die Gleichungen 7 und 8 fallen, da a im Verhältnis zu W eine kleine Grösse ist, ziemlich zusammen.

Aus den Gleichungen 2 und 4, welche bekanntlich zur Bestimmung der spezifischen Widerstande W und auch der elektromotorischen Kräfte E der galvanischen Säulen durch die Beobachtungswerte J und i dienen, geht hervor, dass die Begriffe w und E im engsten Zusammenhange miteinander stehen und einander gleichwertige Grössen darstellen. Da nun das Ohm'sche Gesetz von mir in einer besonderen Arbeit in der »Elektrochemischen Zeitschrift« auf die Vibrationstheorie zurückgeführt und durch dieselbe gesetzmässig erklärt worden ist, so muss sich diese Aufgabe auch für den damit in engstem Zusammenhange stehenden elektrischen Widerstand lösen lassen.

C. Liebenow suchte diese Aufgabe in seiner Arbeit »Ueber den elektrischen Widerstand der Metalle« (Zeitschrift für Elektrochemie, Jahrgang 1897, No. 8 und 9) von thermoelektrischen Gesichtspunkten aus durch die Annahme zu lösen, dass die an festen Metallen stattfindenden Erscheinungen so vor sich gehen, als ob thermoelektrische Gegenkräfte die schnelle Verschiebung der Elektrizität in diesen Leitern verhindern, und geht bei seinen Entwickelungen von der alten Dalton'schen Atom- und Molekültheorie aus, nach welcher die kleinsten Teile eines festen Metalles selbständige Körperchen von sehr kleinen Dimensionen, nämlich Moleküle, sind und letztere selbst im allgemeinen aus noch kleineren, nicht weiter teilbaren Körperchen, den chemischen Atomen, bestehen.

Aus dem Gemisch zweier Metalle, in welchem keinerlei Veränderung der Moleküle stattgefunden haben möge, denkt er sich einen unendlich dünnen Cylinder herausgeschnitten, dessen Radius gegenüber die Dimensionen eines Moleküls noch sehr gross erscheinen. Ein solcher Faden, der abwechselnd aus molekularen Teilen (Atomen) der beiden Metalle bestehen soll, gleicht somit einer Thermosäule, die aus zwei Metallen in wechselnder Reihenfolge aufgebaut ist. Lässt man durch einen solchen Metallfaden einen elektrischen Strom hindurchgehen, so muss an denjenigen Stellen, in denen sich die Teilchen der beiden Metalle berühren, die bekannte Peltier-Erscheinung stattfinden, da kein Grund vorhanden ist, warum die bei grösseren Massen beobachteten Vorgänge nicht auch bei den Bestandteilen, den Molekülen, unter sonst gleichen Bedingungen auftreten sollen.

Die Gesetze derartiger Thermosäulen entwickelt Liebenow a. a. O. sowohl für Elemente von gleicher, als auch für solche von ungleicher Länge. Da der letztere Fall nur eine mathematisch verwickeltere Behandlung erfordert, im übrigen aber zu dem-

selben Ergebnis führt, wie der einfachere Fall, in welchem die Elemente gleiche Länge besitzen, so sollen hier nur die einfacheren Entwickelungen und zwar wörtlich wiedergegeben werden, da sich dieselben wegen ihrer Einfachheit kaum kürzer darstellen lassen und für das Verständnis das Folgende absolut nötig sind.

Der der Abhandlung zu Grunde gelegte Metallfaden besteht aus miteinander abwechselnden Elementarblättchen $\alpha$ $\beta$, $\alpha_1$ $\beta_1$, $\alpha_2$ $\beta_2$ u. s. w. von der Dicke $d\,l_\alpha$ bezw. $d\,l_\beta$ und dem Querschnitt q, während der ihn durchfliessende Strom die konstante Intensität i besitzt.

»Ist die Länge der ganzen Säule gleich 1, so ist, wenn

$$\Sigma\, d\,l_\alpha = n \qquad 1')$$

gesetzt wird,

$$\Sigma\, d\,l_\beta = 1 - n \qquad 2')$$

»Die Gesamtzahl aller Plattenpaare (Elemente) sei m; es ist also m eine sehr grosse Zahl. Der Strom i, welcher die Plättchen senkrecht zu ihren Berührungsflächen durchfliesst, möge die bekannte Peltier-Erscheinung in ihnen hervorrufen, d. h. er möge bewirken, dass etwa an allen ungeraden Berührungsflächen (Uebergang von $\alpha$ zu $\beta$) in der Zeiteinheit die Wärmemenge $w_1$ entwickelt werde, während gleichzeitig an allen geraden Berührungsflächen (Uebergang von $\beta$ zu $\alpha$) die Wärmemenge $w_2$ verschwinde.«

»Von dieser Wärmemenge setze ich voraus, dass sie überall nur in einerlei Weise von der Temperatur abhänge, d. h. dass bei einer bestimmten Temperatur die bei gleicher Stromstärke je nach der Richtung des Stromes erzeugte oder absorbierte Wärmemenge stets dieselbe sei. Man kann dann setzen

$$w = i\,\varphi(T) \qquad 3')$$

Ich setze ferner voraus, dass Funktion $\varphi(T)$ sich überall stetig mit der absoluten Temperatur T ändere, und dass die Temperaturdifferenz zwischen den Endflächen des einzelnen Plättchens stets nur sehr klein bleibe; dann ist auch $\varphi(T_1) - \varphi(T_2)$ sehr klein und man kann zunächst ohne merklichen Fehler setzen $w_1 - w_2 = 0$.«

»Ich betrachte nun ein einzelnes Plattenpaar (Element). Es stelle das Rechteck A C G E einen Längsschnitt desselben dar. B F ist die Projektion der Berührungsfläche des Plättchens $\alpha$ mit dem Plättchen $\beta$. In B F finde Wärmeentwickelung, in A E und C G Wärmeabsorption statt. Denkt man sich durch die Mitte der Plättchen parallel zu den Berührungsflächen Ebenen (b f, c g, d h) gelegt, so stellen dieselben Ebenen dar, in welchen sich die Temperatur nicht ändert, solange $w_1 = w_2$, d. h. solange die in den Berührungsflächen entwickelten Wärmemengen gleich den absorbierten sind. Ferner sind die Abschnitte a b f e, b c g f und c d g h Abschnitte von gleicher Wärmekapazität. Ist $k^1$ die spezifische Wärme des Metalls $\alpha$ und $k_2$ diejenige des Metalles $\beta$, sind ferner $s_1$ und $s_2$ die spezifischen Gewichte dieser Metalle, so ist die Wärmemenge, welche nötig ist, die Temperatur des Plättchens $\alpha$ um 1° C. zu erhöhen,«

$$k^1 = s^1\,k^1\,p\,d\,l_\alpha \qquad 4')$$

»Ebenso ergiebt sich für das Plättchen $\beta$

$$k^2 = s^2\,k^2\,q\,d\,l_\beta \qquad 5')«$$

»Um die Temperatur eines Plattenpaares um 1° C. zu erhöhen, bedarf es also einer Wärmemenge

$$k = k^1 + k^2 = q\,(s^1\,k^1\,d\,l_\alpha + s^2\,k^2\,d\,l_\beta) \qquad 6')$$

Wären daher die Ebenen b f und c g für die Wärme undurchlässig, so würde die in der kleinen Zeit d t in B F entwickelte Wärme d w hinreichen, um die Temperatur der beiden sich an die Fläche B F anschliessenden Halbplättchen b B f F und B c g F um $dT = 2\,\frac{dw}{k}$ zu erhöhen. Um den gleichen Betrag würde beim Stromdurchgang die Temperatur der von den Flächen a e und b f, sowie von c g und d h eingeschlossenen Abschnitte durch Wärmeabsorption in derselben Zeit d t sinken.

Sind dagegen in b f und c g keine für Wärme undurchdringliche Scheidewände vorhanden, so bleibt hier die Temperatur konstant. Nimmt man nun an, die Temperaturverteilung in den Plättchen sei von Beginn des Stromes ab eine lineare Funktion von $d\,l_\alpha$ resp. $d\,l_\beta$, so würde die Hälfte der eben genannten Wärmemenge nötig sein, damit die Temperatur an der Berührungsstelle B F um d T erhöht werde.«

»Bezeichnet man endlich diejenige Wärmemenge, welche durch Wärmeleitung in der kleinen Zeit d t aus der sich erwärmenden Hälfte in die sich abkühlende übergeht, mit $d\,w_1$, so ist die in der Zeit d t und B F durch den Strom bewirkte Vermehrung der Temperatur

$$d\,T = \frac{8}{k}\,(d\,w - d\,w^1) \qquad 7')$$

Um denselben Betrag sinkt die Temperatur in der gleichen Zeit d t in A E und C G. Ist endlich $\tau$ die Temperaturdifferenz, welche zur Zeit t zwischen der warmen und kalten Berührungsfläche stattfindet, so ist, wenn $d\,\tau$ die Vermehrung dieser Differenz in der kleinen Zeit d t bezeichnet,

$$d\,\tau = 2\,d\,T \qquad 8')$$

mithin nach Gleichung 7'

$$d\tau = \frac{8}{k}(dw - dw^1) \qquad 9')«$$

»Nun ist aber

$$dw = w\,dt \qquad 10')$$

$$dw^1 = \tau\left(\frac{q}{d\,l_\alpha}\,a + \frac{q}{d\,l_\beta}\,b\right)dt, \qquad 11')$$

wenn a und b die spezifischen Leitungsfähigkeiten der Metalle $\alpha$ und $\beta$ für die Wärme (bezogen auf die Sekunde als Zeiteinheit) bedeuten, so dass man schreiben kann

$$d\tau = \frac{8}{k}\left[w - \tau\left(\frac{a}{d\,l_\alpha} + \frac{b}{d\,l_\beta}\right)q\right]dt \qquad 12')«$$

»Setzt man der Kürze halber

$$\frac{8}{k}w = r \qquad 13')$$

und

$$\frac{q}{w}\left(\frac{a}{d\,l_\alpha} + \frac{b}{d\,l_\beta}\right) = \mu \qquad 14')$$

so ist

$$d\tau = r(1 - \mu\tau)\,dt \qquad 15')«$$

»Hieraus ergiebt sich durch Integration unter Berücksichtigung, dass für $t = 0$ auch $\tau = 0$ wird,

$$\tau = \frac{1}{\mu}(1 - e^{-\mu r t}) \qquad 16')«$$

»Da nun

$$d\,l_\alpha = \frac{n}{m}$$

und

$$d\,l_\beta = \frac{1-n}{m}$$

ist, so erhält man, wenn man

$$\frac{a(1-n) + b\,n}{n(1-n)} = \rho \qquad 17')$$

und

$$\frac{8}{s^1 k^1 n + s^2 k^2 (1-n)} = \sigma \qquad 18')$$

setzt,

$$\tau = \frac{w}{m\,\rho\,q}(1 - e^{-\sigma\rho m^2 t}) \qquad 19')«$$

»Nun ist ferner erfahrungsmässig die elektromotorische Kraft $\pi$ des einzelnen Thermoelements gleich der Temperaturdifferenz $\tau$ an den Endflächen multipliziert mit einem gewissen Faktor, welcher ausser von den gewählten Einheiten sowohl von der Natur der sich berührenden Metalle als auch von der mittleren Temperatur der beiden Lötstellen abhängt. Bezeichnen wir denselben mit $\varphi(T)$, so ist

$$\pi = \varphi(T)\,\tau \qquad 20')$$

$$\pi = \varphi(T)\frac{w}{m\,\rho\,q}(1 - e^{-\sigma\rho m^2 t}) \qquad 21')«$$

»Da in der ganzen Säule m Elemente hintereinander geschaltet sind, so hat man, um die durch Strom i in der ganzen Säule hervorgerufene Gegenkraft zu berechnen, den obigen Ausdruck mit m zu multiplizieren; also

$$\Pi = m\,\pi\,\varphi(T)\frac{w}{\rho\,q}(1 - e^{-\sigma\rho m^2 t}) \qquad 22')«$$

»Hierin ist m eine sehr grosse Zahl, während $\sigma$ und $\rho$ im allgemeinen von gewöhnlicher (endlicher) Grössenordnung sind. Mithin verschwindet das Glied $e^{-\sigma\rho m^2 t}$ bereits für sehr kleine Werte von t, und man erhält für endliche t:

$$\Pi = \frac{w}{\rho\,q}\varphi(T) \qquad 23')«$$

»Da ferner

$$w = i\,\varphi(T),$$

siehe Gleichung 3', so ist

$$\Pi = \frac{i}{\rho\,q}\psi(T)\,\varphi(T) \qquad 24')$$

oder wenn

$$\psi(T)\,\varphi(T) = f(T),$$

$$\Pi = \frac{i}{\rho\,q}f(T) \qquad 25')«$$

»Setzt man ferner

$$\frac{f(T)}{\rho\,q} = r \qquad 26')$$

so ist hiernach

$$\Pi = r\,i \qquad 27')«$$

»Nennt man r den »scheinbaren Widerstand« der Säule, so erhält man für diesen Widerstand nach Einsetzung des Wertes von $\rho$ nach Gleichung 17'

$$r = \frac{n(1-n)}{a(1-n) + b\,n}\cdot\frac{f(T)}{q} \qquad 28')«$$

»Ist endlich die Länge der Säule nicht, wie bisher angenommen, gleich 1, sondern gleich l, so sind in dem vorigen überall die Ausdrücke n und $(1-n)$ resp. m mit l zu multiplizieren, und man erhält statt der vorigen Gleichung

$$r = \frac{n(1-n)}{a(1-n) + b\,n}\cdot\frac{l}{q}f(T) \qquad 29')«$$

»Durch Einsetzen des Wertes aus Gleichung 29' in Gleichung 27' erhält man

$$\Pi = \frac{n(1-n)}{a(1-n) + b\,n}\cdot\frac{l}{q}\,i\,f(T) \qquad 30')«$$

Diese Gleichung hat die Form des Ohm'schen Gesetzes und gilt, wie Liebenow a. a. O. nachgewiesen hat, auch für Elemente von ungleicher Länge.

Nun ist aber $w_1 - w_2$ nicht genau gleich Null, sondern, wenn man $w_1 = w + d\,w$,

$w_2 = w - d\,w$ setzt, $w_1 - w_2 = 2\,d\,w$, während man durch Differentiieren der Gleichung 3'

$$d\,w = i\,\psi^1(T)\,d\,T$$

und aus Gleichung 20' mit Rücksicht auf

$$\pi = 2\,d\,T$$

die Gleichung

$$d\,T = \frac{\pi}{2\,\varphi(T)}$$

erhält. Folglich wird

$$2\,d\,w = 2\,i\,\psi^1(T)\,d\,T = \pi\,i\,\frac{\psi^1(T)}{\varphi(T)} = w_1 - w_2.$$

Multipliziert man die in einem Elemente freiwerdende Wärme $w_1 - w_2$ mit m, so erhält man die in der ganzen Säule in der Zeiteinheit freiwerdende Wärmemenge

$$W = m\,\pi\,i\,\frac{\psi^1(T)}{\varphi(T)} = \Pi\,i\,\frac{\psi^1(T)}{\varphi(T)}$$

oder, wenn $W_t$ die in der Zeit t freiwerdende Wärme bezeichnet

$$W_t = \Pi\,i\,t\,\frac{\psi^1(T)}{\varphi(T)}$$

Da jedoch nach dem Joule'schen Gesetze die Wärmemenge welche durch einen elektrischen Strom erzeugt wird, unabhängig von der Temperatur ist und allein von $\Pi\,i\,t$ abhängt, so ist $\frac{\psi^1(T)}{\varphi(T)}$ eine Konstante «

Liebenow hat die Richtigkeit der von ihm theoretisch abgeleiteten Gleichung 30[1] durch die zahlreichen Beobachtungen von Matthiessen über den Widerstand von Metalllegierungen bestätigt.

Elektrolyte und deren Lösungen hat, soweit mir im Gedächtnis ist, Liebenow nicht in Betracht gezogen, obwohl gerade die Schlussfolgerungen, welche er aus seinen Resultaten für die theoretische Auffassung der chemischen Grundstoffe und der chemischen Verbindungen gezogen hat, am allerersten gerade an den Widerstandsänderungen der Elektrolyte und deren Lösungen sich hätten experimentell prüfen lassen. Dass eine derartige Beziehung auch für die chemischen Verbindungen besteht, ergiebt sich aus den nachstehenden Beobachtungen, welche aus dem bekannten Tabellenwerk von Landolt und Börnstein entnommen sind. Von einer graphischen Darstellung dieser Versuche ist Abstand genommen worden, weil nur der aufsteigende Ast der Kurven und der Endwert des zweiten Kurvenastes vorliegt, die Zwischenglieder aber fehlen. Das Beobachtungsmaterial für den aufsteigenden Kurvenbogen ist so reichhaltig, dass hier nur die wichtigsten und bekanntesten Elektrolyte als Beispiele angeführt werden können, nämlich Steinsalz, Zinkchlorid, Ammoniumnitrat, Kaliumchlorat, Kaliumnitrat und Natriumnitrat.

Elektrische Leitungsfähigkeit bezogen auf Quecksilber von 0°:

| Elektrolyte | Prozentgehalt | Temperatur | Leitungsfähigkeit | Beobachter |
|---|---|---|---|---|
| NaCl und $H_2O$ | 0,00580 | 18,4° | $1038 \cdot 10^{-11}$ | Kohlrausch |
| | 0,0058 | 18° | $1012 \cdot 10^{-11}$ | Sheldon |
| | 0,0058 | 18° | $1000 \cdot 10^{-11}$ | Kraunhals |
| | 0,0286 | 18° | $4490 \cdot 10^{-11}$ | Vicentini |
| | 0,058 | 18° | $9600 \cdot 10^{-11}$ | Sheldon |
| | 0,57 | 17,96° | $8643 \cdot 10^{-10}$ | Kohlrausch |
| | 0,57 | 18° | $8650 \cdot 10^{-10}$ | Sheldon |
| | 2,87 | 18° | $3795 \cdot 10^{-9}$ | » |
| | 5,624 | 18° | $7020 \cdot 10^{-9}$ | Bender |
| | 5,624 | 18° | $6965 \cdot 10^{-9}$ | Sheldon |
| | 10 | 18° | $1132 \cdot 10^{-8}$ | Kohlrausch |
| | 15 | 18° | $1535 \cdot 10^{-8}$ | » |
| | 20 | 18° | $1830 \cdot 10^{-8}$ | » |
| | 25 | 18° | $2012 \cdot 10^{-8}$ | Basehorn |
| | 26 | 18° | $2016 \cdot 10^{-8}$ | Trötsch |
| | 100 (fest) | 20° | $1048 \cdot 10^{-13}$ | Curie |

| Elektrolyte | Prozentgehalt | Temperatur | Leitungsfähigkeit | Beobachter |
|---|---|---|---|---|
| $ZnCl_2$ und $H_2O$ | 0,00068 | 18° | $1173 . 10^{-12}$ | Kohlrausch |
| | 0,0068 | 17,98° | $1023 . 10^{-11}$ | » |
| | 0,068 | 17,89° | $9233 . 10^{-11}$ | » |
| | 0,64 | 18,15° | $7707 . 10^{-10}$ | » |
| | 5 | 18° | $4520 . 10^{-9}$ | Long |
| | 10 | 18° | $680 . 10^{-8}$ | » |
| | 20 | 18° | $853 . 10^{-8}$ | » |
| | 30 | 18° | $866 . 10^{-8}$ | » |
| | 40 | 18° | $790 . 10^{-8}$ | » |
| | 50 | 18° | $589 . 10^{-8}$ | » |
| | 60 | 18° | $345 . 10^{-8}$ | » |
| | 100 (fest) | 59° | $3981 . 10^{-17}$ | Foussereau |
| $NH_4NO_3$ und $H_2O$ | 0,008 | 15° | $1052 . 10^{-12}$ | Bonty |
| | 0,4 | 15° | $4504 . 10^{-10}$ | » |
| | 5 | 15° | $5530 . 10^{-9}$ | Kohlrausch |
| | 10 | 15° | $1047 . 10^{-8}$ | » |
| | 20 | 15° | $1930 . 10^{-8}$ | » |
| | 30 | 15° | $2660 . 10^{-8}$ | » |
| | 40 | 15° | $3158 . 10^{-8}$ | » |
| | 50 | 15° | $2402 . 10^{-8}$ | » |
| | 100 (fest) | 44° | $1022 . 10^{-14}$ | Foussereau |
| $KClO_3$ und $H_2O$ | 0,0012 | 18,25° | $1256 . 10^{-12}$ | Kohlrausch |
| | 0,012 | 18,69° | $1132 . 10^{-11}$ | » |
| | 0,12 | 19,05° | $1067 . 10^{-10}$ | » |
| | 1 | 18° | $8100 . 10^{-10}$ | Trötsch |
| | 1,217 | 17,92° | $9253 . 10^{-10}$ | Kohlrausch |
| | 3,004 | 18° | $2142 . 10^{-9}$ | Kraunhals |
| | 3,9 | 18° | $292 . 10^{-8}$ | Trötsch |
| | 5 | 15° | $344 . 10^{-8}$ | Kohlrausch |
| | 5,913 | 18,213° | $400 . 10^{-8}$ | » |
| | 100 (fest) | 145° | $2523 . 10^{-20}$ | Foussereau |
| $KNO_3$ und $H_2O$ | 0,001 | 16,88° | $1306 . 10^{-12}$ | Kohlrausch |
| | 0,01 | 17,11° | $1170 . 10^{-11}$ | » |
| | 0,094 | 17,87° | $1116 . 10^{-10}$ | » |
| | 0,944 | 18.4° | $9916 . 10^{-10}$ | » |
| | 2 | 18° | $1680 . 10^{-9}$ | Trötsch |
| | 4.895 | 18° | $4155 . 10^{-9}$ | Kraunhals |
| | 5 | 18° | $4260 . 10^{-9}$ | Kohlrausch |
| | 9,543 | 18° | $7510 . 10^{-9}$ | Kraunhals |
| | 10 | 18° | $786 . 10^{-8}$ | Kohlrausch |
| | 15 | 18° | $1112 . 10^{-8}$ | » |
| | 20 | 18° | $1411 . 10^{-8}$ | » |
| | 22 | 18° | $1523 . 10^{-8}$ | » |
| | 100 (fest) | 30° | $2939 . 10^{-20}$ | Foussereau |

| Elektrolyte | Prozentgehalt | Temperatur | Leitungsfähigkeit | Beobachter |
|---|---|---|---|---|
| $NaNO_3$ und $H_2O$ | 0,0008 | 17,69° | $1111 \cdot 10^{-12}$ | Kohlrausch |
| | 0,008 | 17,82° | $9802 \cdot 10^{-12}$ | » |
| | 0,08 | 17,95° | $9130 \cdot 10^{-11}$ | » |
| | 0,5 | 18° | $5231 \cdot 10^{-10}$ | Kraunhals |
| | 0,8 | 18,12° | $8193 \cdot 10^{-10}$ | Kohlrausch |
| | 5 | 18° | $4080 \cdot 10^{-9}$ | » |
| | 8,069 | 18° | $6110 \cdot 10^{-9}$ | Kraunhals |
| | 10 | 18° | $732 \cdot 10^{-8}$ | Kohlrausch |
| | 20 | 18° | $1219 \cdot 10^{-8}$ | » |
| | 30 | 18° | $1502 \cdot 10^{-8}$ | » |
| | 100 (fest) | 52° | $6247 \cdot 10^{-20}$ | Foussereau |

Die vorstehenden Tabellen beweisen, dass für die Lösungen der Elektrolyte dasselbe Gesetz wie für die Metalllegierungen gilt, sind somit ein weiterer Beweis für die Richtigkeit des dritten Grundgesetzes aller Materie, dass die Atome bezw. Molekule ihre sämtlichen Grundeigenschaften unter allen Umständen qualitativ und quantitativ unverändert beibehalten, mögen sie sich miteinander vermischen oder auch zu chemischen Verbindungen oder zu grösseren Atomkonglomeraten vereinigen.

Beim Zinkchlorid ($ZnCl_2$) liegt der Scheitelpunkt der Kurve bei einem Prozentgehalt der Lösung von 30°/₀ an $ZnCl_2$, von welchem Punkte ab nach beiden Richtungen hin das Leitungsvermögen abnimmt. Diese Abnahme erfolgt, dem abmindernden Verfahren der Natur entsprechend, in ganz gleicher Weise wie die Strahlung der Licht- und Wärmeschwingungen in einer der Amortisation ähnlichen Exponentialformel von der Form

$$L = la\left(1 + \alpha - \beta\frac{1}{p}\right)^{\frac{1}{p}}$$

bezw.

$$L = la(1 + \alpha - \beta p)^p,$$

je nach der Wahl des Ausgangspunktes der Rechnung. Die Umrechnung der Beobachtungen nach diesen Formeln muss als zu zeitraubend für später aufgespart werden.

(Fortsetzung folgt.)

## REFERATE.

**Trennung von Kobalt und Nickel auf elektrolytischem Wege.** Dimitry Balachowsky. (L'Electrochimie, VIII, 10, 202.

Es ist bis jetzt nur eine einzige rein chemische Methode bekannt, welche zur Trennung dieser beiden Metalle dient, die aber ziemlich langwierig und schwierig ist. Eine elektrolytische Methode haben wir aber noch nicht kennen gelernt; ja wir besitzen auch kein eigentliches Prinzip, nach welchem wir die Trennung der beiden Metalle erhalten sollten, ausser vielleicht desjenigen von Le Blanc, wonach das Verfahren der Elektrostenolyse anwendbar wäre, das in der Isolation des Kobalts in Gegenwart von Nickel besteht.

Bekanntlich liegt die Schwierigkeit des Problems in der Identität der meisten der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser beiden Metalle. Elektrisch schlägt man bei allen Methoden stets das Kobalt und Nickel auf der Kathode nieder mittels einer alkalischen Lösung und unter denselben Bedingungen, durch die gleiche Spannung und Stromstärke (3 Volt und 1 Amp. $ND_{100}$). Dieses Resultat stimmt überdies vollkommen überein mit der Theorie: denn die Potentialdifferenz, welche zum Niederschlagen eines Metalles erforderlich ist, wird ausgedrückt durch die Formel: *)

$$\pi = \frac{R\ T}{n_e\ F} \ln\frac{p}{P}$$

worin R T = die Gaskonstanten (die osmotische Arbeit), $n_e$ = Wertigkeit, F = die Strommenge, d = den osmotischen Druck bedeutet.

Diese Werte sind für beide Metalle gleich.

In dieser Formel**) ist nur P, der Lösungsdruck, für beide Metalle ein wenig veränderlich. Dieser Unterschied ist 0,6 Atm., was für die

*) Le Blanc, Freudenberg, Z. f. ph. Ch. t. XII, 1893. Le Blanc, ibid. t. VIII, p. 229. 1891. Bodländer, Z. f. ph. Ch. XXVII, p. 229, 1894.

**) Neumann, Z. f. ph. Ch. t. XIX, p. 229, 1894.

beiden Potentiale für Co u. Ni einen Unterschied von 0,1 Volt ergiebt, z. B. ist für Co in $CoSO_4$.

$$\pi = 1{,}92 \text{ Volt}; \; \pi_{Ni} = 2{,}09 \text{ Volt};$$
$$\Delta \text{ (Unterschied)} = 0{,}17 \text{ Volt};$$

für Co in $NiCl_2$

$$\Delta = 0{,}03 \text{ Volt.}$$

Da man nun während der Elektrolyse am Anfang mit einer Lösung von $^1/_{10}$ Konzentration arbeitet, und man zum Niederschlagen auch der letzten Spuren am Ende mit einer Lösung von 0,000001 (normal) Konzentration arbeiten muss, so sieht man, dass in diesem Falle die Spannung für die zweiwertigen Metalle im Mittel 0,15 Volt beträgt und dass jeder Unterschied verschwindet.

Die vorliegende elektrolytische Methode der Trennung von Nickel und Cobalt besteht in Anwendung einer essigsauren Lösung dieser beiden Metalle. Dieser Lösung werden pro 0,3 g des Metalles 3 g Ammoniaksulfocyanat, 1 g Harnstoff und 1 bis 2 ccm Ammoniak, um den Ueberschuss der Essigsäure zu neutralisieren, beigesetzt. Die Spannung, mit welcher man arbeiten muss, muss im Maximum ein Volt, die Stromstärke 0,8 Amp. pro $ND_{100}$ im Minimum erreichen, und die Temperatur muss 70 bis 80° betragen. Die erforderliche Zeit beträgt $1^1/_2$ Stunden.

Absolut notwendig sind 0,8 bis 1 Amp. $ND_{100}$. Thatsächlich haben wir bemerkt, dass man mit einer geringen Stromstärke (mit 0,4—0,5 Amp.) die Fällung der Co mit Ni erhält; und nur mit einer Stromstärke von 0,8 Amp. erhält man die Trennung der Co von Ni. So ziehen die kleinsten Mengen von Fe, Mn, Bi eine beträchtliche Menge von Co mit sich, woraus sich die Notwendigkeit der äussersten Sauberkeit der Gefässe und der Reinheit der Reagenzien ergiebt.

Diese wichtige Rolle der Stromstärke ist in vielen Fällen beobachtet worden. Es ist anzunehmen, dass nur bei einer Stromstarke von 0,8 Amp. die Ionen in einem kompletten Zustande verbleiben, so dass ein Strom von 1 Volt Spannung sie nicht nach der Elektrode überführen kann. Man erhält daher den Kobaltniederschlag durch Verminderung der Stromstärke (0,2—0,6 Amp.) bei 0,8 Volt Spannung.

Bei Anwendung dieser Methode sammelt man das Schwefel enthaltende Nickel auf der Kathode, und man kann, gestützt auf die erhaltenen Resultate, schliessen, dass Nickel und Kobalt als Schwefelverbindungen gefällt werden; und zwar die Nickelverbindung bei einer Spannung von 1 Volt und die Kobaltverbindung bei einer solchen von 1,2 Volt.

Nachdem das Nickel auf diese Weise als Schwefelnickel getrennt war, wurde es depolarisiert oder vielmehr in 4 oder 5 ccm salpetrige Säure gelegt; der Schwefel wurde durch Filtration entfernt, die Lösung bis zu 100 ccm eingedampft und mit Ammoniak neutralisiert.

Hierauf wurde nach der Classen'schen Methode elektrolysiert und zwar auf 0,4 g des Metalls 4—5 g oxalsaures Ammonium; 0,8—1 Amp. $ND_{100}$, 60—50°, 1,5—2 Stunden oder mittels der Methode des Verfassers auf 0,3 g des Metalls (Kobalt oder Nickel) in einer essigsauren und durch Ammoniak neutralisierten Lösung 1 g Bernsteinsäure und 1,5 g Harnsäure. Man elektrolysiert unter folgenden Bedingungen: 70—80°, 3,5 Volt, 0,8—1 Amp. $ND_{100}$, 2 oder 3 Stunden lang für Kobalt und 4 Stunden für Nickel.

Die Reaktion muss stets sauer sein. Die vorliegende Methode ist insofern interessant, als sie die einzige unseres Wissens nach ist, die in einer angesäuerten Lösung Nickel und Kobalt fällt. Die Möglichkeit einer solchen Methode wurde s. Z. von Fresenius & Bergmann[1]) bestritten.

Man verdampft schliesslich in einem Wasserbade die Lösung, welche das Kobalt enthält, nachdem alles Nickel gefällt worden, bei Hinzufügung von 5 ccm von salpetriger Säure; und zwar dampft man die Lösung bis zu 100 ccm ein. Man entfernt durch Filtration den Schwefel, neutralisiert mit Ammoniakcarbonat und elektrolysiert entweder nach der Classen'schen oder nach der neuen Methode.

Durch beide Methoden wurde das Gewicht des Nickels und des Kobalts, welche in den verdünnten titrierten Lösungen dieser Salze enthalten waren, bestimmt.

In 100 ccm des essigsauren Salzes jeder Lösung waren enthalten: 0,3015 g Ni, 0,2700 g Co.

Folgende Tabelle enthält die Angaben einiger Analysen, welche nach der neuen Methode ausgeführt wurden, bei 0,3 g Ni oder Co und 1 g Harnstoff, 3 g Ammoniumsulfocyanat, 1 Volt Spannung, 0,8 Amp., 1 Amp. von $ND_{100}$ und einer Temperatur von 75—80°.

| | Quantität der Salze. | Ni und Co mit Schwefel. | Ni und Co rein | |
|---|---|---|---|---|
| 1° | 10 Ni-Acetat | 0,3650 | 0,3023 | 1° |
| | 10 Co- » | 0,3127 | 0,2725 | |
| 2° | 10 Ni- » | 0,3675 | 0,306 | 2° |
| | 10 Co- » | 0,3100 | 0,272 | |
| 3° | 10 Ni- » | 0,3640 | 0,305 | 3° |
| | 10 Co- » | 0,3152 | 0,275 | |
| 4° | 20 Ni- » | 0,7294 | 0,6014 | 4° |
| | 10 Co- » | 0,3217 | 0,2730 | |
| 5° | 10 Ni- » | 0,3742 | 0,3048 | 5° |
| | 15 Co- » | 0,3190 | 0,2721 | |

Diese neue Methode mit Ammoniaksulfocyanür hat übereinstimmende Resultate ergeben, namentlich für die Trennung von Eisen und Mangan. (Wir werden hierüber später ein Referat bringen und haben das Referat über diese frühere Arbeit des Verf. zum besseren Verständnis vorausgeschickt. D. Red.) —a—.

[1]) Z. f. an. Ch. Bd. XIX, p. 315.

## PATENTBESPRECHUNGEN.

**Thermosäule.** — L. Gottscho in Charlottenburg. — D. R. P. No. 123146.

Die Erfindung hat den Zweck, die von der heissen Kontaktstelle bewirkte Wärmeabgabe möglichst einzuschränken. Hierzu dienen zwei Mittel. Einmal wird die den Heizraum umgebende Wärmeschutzmasse nur um die heissen Kontaktstellen gelegt. Zweitens beginnt die Verringerung des Querschnittes der Ueberleitung von der heissen zu der kalten Kontaktstelle spätestens beim Austritt aus der Wärmeschutzmasse.

**Elektrischer Ofen zum Erwärmen beliebiger Gegenstände auf vorbestimmte Temperatur.** — Adrien Grobet in Vallorbe, Schweiz. — D. R. P. No. 123729.

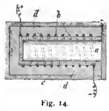


Fig. 14.

Der elektrische Ofen zum Erwärmen beliebiger Gegenstände auf vorbestimmte Temperaturen (z. B. beim Härten, Schmieden oder Anlassen von Metallen) besitzt eine Retorte *a* von beliebiger Form aus feuerfestem Material, welche mit einem in einen elektrischen Stromkreis eingeschalteten Widerstand *b* umwickelt ist und in einem sie umgebenden Gehäuse *c* so angeordnet ist, dass der Zwischenraum zwischen dem Gehäuse *c* und der Retorte *a* (bezw. dem Widerstande) durch einen schlechten Wärmeleiter *d* ausgefüllt wird.

**Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden-Platten.** — Akkumulatoren- und Elektrizitäts-Werke, Aktien-Gesellschaft, vorm. W. A. Boese & Co. in Berlin. — D. R. P. No. 123832.

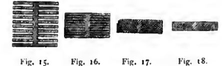


Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17. Fig. 18.

Nach dem Verfahren werden durch Giessen, Pressen oder dergl. hergestellte gerippte Bleistreifen vom Querschnitt der Fig. 15 behufs Auseinanderhaltens der Rippen mit einem dünnen Ueberzuge von Superoxyd oder einer leicht löslichen Farbe versehen, dann in ihrer Längsrichtung ausgewalzt, so dass die Rippen dünner werden (Fig. 16 bis 18), und schliesslich werden aus den ausgewalzten Bleistreifen die gewünschten Sammlerplatten zusammengesetzt.

Eine Abänderung des Verfahrens besteht darin, dass die Rippen der auszuwalzenden Bleistreifen unter einem schiefen Winkel zur Plattenebene angeordnet werden.

**Schaltungsvorrichtung zur selbstthätigen Verhinderung der Ueberladung von Akkumulatorenzellen.** — Sächsische Akkumulatorenwerke, Aktiengesellschaft in Dresden. — D. R. P. No. 124257.

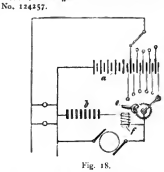


Fig. 18.

Im Stromkreis der Polarisationszelle *b* ist ein Elektromagnet *f* angeordnet, der, bei Ueberschreitung der Maximalspannung erregt, durch Anziehung des Ankers *e* in bekannter Weise einzelne Zellen oder die ganze Batterie *a* ausschaltet.

**Verfahren zur Herstellung von gerippten Akkumulatorenplatten.** — Akkumulatorenwerke Oberspree, Aktien-Gesellschaft in Oberschöneweide bei Berlin. — D. R. P. No. 124388 (Zusatz zum Patent 94654).

Die Abänderung des Verfahrens nach dem Hauptpatente besteht darin, dass der die Rippen anstrehende Stahl in gewünschter Entfernung von der Kante seine Bewegung unterbricht oder unter Vollführung einer schwingenden Bewegung aus der Platte herausgehoben wird. Dabei kann der Stahl ebenfalls unter Vollführung einer Schwingung hinter der vorderen Kante in das Material einsetzen.

**Elektrode für elektrolytische Zersetzungsapparate.** — Henry Carmichael in Boston, V. St. A. D. R. P. No. 124404.



Fig. 19.

*C* ist ein gut leitender, jedoch chemisch leicht zerstörbarer Anschlussdraht, *P* ist ein Draht aus nicht angreifbarem Metall, etwa Platin, *B* eine Schutzhülle aus nicht leitendem Stoff, etwa Glas oder Porzellan. Die Neuerung besteht darin, dass der Zwischenraum zwischen dem Draht *C* und der Hülle *B* mit formlosem nichtleitendem Material *D* von zähflüssiger Konsistenz, z. B. Asphalt, Harz u. dgl., ausgefüllt ist. Diese Masse

schmiegt sich lückenlos um den Draht herum, so dass selbst, wenn die Hülle *B* Risse bekommt oder brüchig wird, die elektrolytischen Zersetzungsprodukte wie Chlor nicht zu dem leicht zerstörbaren Draht *B* gelangen können.

**Verfahren der Extraktion von Zucker mittels Elektrizität.** — Graf Botho Schwerin in Wildenhof. — D. R. P. No. 124430.

Zuckerrübenschnitzel werden in einem senkrecht stehenden flachen Kasten einem elektrischen Strom ausgesetzt. Die hintere Seite des Kastens besteht aus feinmaschiger Drahtgaze, die vordere Seite wird durch Filtertuch gebildet. An der Vorderseite ist der Kasten mit einem flachen Wasserkasten verbunden. In den Wasserkasten wird die positive Elektrode eingesetzt, und die hintere Drahtgazewand bildet die negative Elektrode. Während der Wirkung des Stromes tropft durch die Drahtgazawand eine grünbraune Lösung von ammoniakalischem Geruch und stark alkalischer Reaktion ab, welche neben dem Zucker Eiweisskörper in Form von Ammonium- und Natrium-Albuminaten gelöst enthält. Die Eiweissstoffe werden abgeschieden und für sich verwertet, aus der verbleibenden, nur noch wenig gefärbten Lösung lässt sich der Zucker leicht auskrystallisieren.

**Verbesserte Elektrodenplatte für Sammlerbatterien.** — Jean Baptiste Relin und Charles Adolphe Rosier in Levallois-Perret, Frankr. — D. R. P. No. 124480.

Die Elektrodenplatte besteht aus einem Bleirahmen von geeigneter Form, auf welchem schraubenförmig gedrehte Bandstreifen aus dünnem Blei in Reihen angeordnet sind. Die zu beiden Seiten des Rahmens hervorstehenden Schraubenwindungen der Streifen werden abgeplattet. Dabei werden durch vorhergehendes Bestreuen der Elektroden mittels einer granulosen widerstandsfähigen, die Windungen der Streifen ausfüllenden Masse (Salz u. dgl.) die inneren Hohlräume der Streifen bewahrt, so dass man nach dem darauf folgenden Auflösen der eingestreuten Masse eine poröse Elektrodenplatte von mässiger Stärke erhält.

**Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd.** — Chemische Fabrik Griesheim-Electron in Griesheim a. M. — D. R. P. No. 124512.

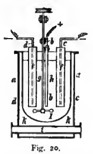


Fig. 20.

Das Verfahren besteht darin, dass in Lösungen des Chlorids eines Leichtmetalles oder anderer Halogensalze desselben oder eines Gemisches von solchen Bleiglätte, Mennige u. dgl. suspendiert und solche Lösungen nachher elektrolysiert werden.

Die praktische Ausführung dieses Verfahrens gestaltet sich beispielsweise folgendermassen:

In einem Gefäss *a* mit einer Lösung des betreffenden Salzes befindet sich die Anode *b* aus Platin oder Kohle und die Kathoden *c* und *d* zum Beispiel aus Eisen, welche in Holzrahmen *e* und *f* mit übergespannter Pergamenthaut *g* und *h* eingelassen sind. Das Gefäss steht in einem durch Dampfrohr *i* geheizten Wasserbade *k*. Ein Rührwerk *l* hält das in der Lösung suspendierte Bleioxyd in steter Bewegung. Nach Einwirkung des elektrischen Stromes in der nach der angewendeten Menge des Bleioxyds und der benutzten Stromstärke berechneten Zeit wird die Lösung mit dem fein verteilten schwarzbraunen Superoxyd in Standgefässe abgehebert und absitzen gelassen. Die klar gewordene Lösung kommt wieder in das Reaktionsgefäss *a* zurück, wird mit frischer Bleiglätte versetzt und wieder elektrolysiert. Der schwarzbraune Schlamm des Superoxyds wird mehrere Male mit Wasser dekantiert, abgenutscht und getrocknet. Das Superoxyd bildet dann ein ausserordentlich fein verteiltes schwarzbraunes Pulver.

**Zweipolige Sammlerelektrode.** — S. Lloyd Wiegand in Philadelphia. — D. R. P. No. 124516.

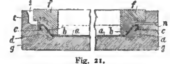


Fig. 21.

Die zweipolige Sammlerelektrode besteht aus einem trogförmigen Masseträger *b*, dessen Ränder *c* hakenförmig nach unten umgebogen sind, um dem die Ränder umgebenden und die Elektroden von einander isolierenden Rahmen *d* aus nicht leitendem Stoff einen guten Halt zu bieten. Der Rahmen wird, damit er sich innig an den Rand des Masseträgers legt, um diesen herumgegossen. Zu diesem Zweck wird eine zweiteilige Form *f*, *g* benutzt, die mit einer Eingussöffnung *i* versehen ist. In dem Rahmen *d* wird ein Kanal *n* vorgesehen, durch den bei der fertigen Elektrode der Elektrolyt eingeführt werden kann.

**Sammlerelektrode.** — Carlo Bruno in Rom. — D. R. P. No. 124515.

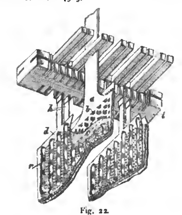


Fig. 22.

Die Sammlerelektrode ist mit einer gelochten Celluloidtasche *d* umgeben, welche Ansätze *h* aufweist, mittels welcher die Elektrode an der Tragleiste *t* aufgehängt wird. Durch das Gewicht der in der Tasche eingeschlossenen wirksamen Masse *c* werden die Seitenwände der Tasche stets gespannt gehalten und gegen die Masse *c* gedrückt. Hierdurch werden Verbiegungen der Elektrode nach Möglichkeit verhindert, und wird zugleich ein guter Zusammenhang zwischen Tasche *d*, wirksamer Masse *c* und dem dünnen, mit Zacken *b* versehenen Metallblech *a* geschaffen. Letzteres dient nur als Stromleiter, wird also nicht zum Aufhängen oder Tragen der wirksamen Masse benutzt. Die Tasche ist mit gewellten Streifen oder Rippen *r* versehen, welche die Seitenwände der Tasche versteifen und gleichzeitig beim Zusammenbau der Elektroden diese von einander trennen.

**Verfahren zur Herstellung einer die Elektrodenplatten vollständig umschliessenden Celluloidhülle.** — Baron Henry Texier d'Arnoult in Paris. — D. R. P. No. 124517.

Der die wirksame Masse umschliessende Rahmen des gitterförmigen Masseträgers wird mit einem mehrmaligen Celluloidanstrich an seinen Aussenseiten versehen. Darauf werden, während der Anstrich noch weich ist, die dünnen gelochten Celluloidplatten, welche die Breitseiten der Elektrode bedecken sollen, fest an den Rahmen angedrückt, wobei sie sich innig mit dem an dem Rücken fest anhaftenden Celluloidanstrich verbinden.

**Negative Polelektrode für Zinksammler.** — Léger Bomel and Bisson, Bergès & Co. in Paris. — D. R. P. No. 124518. (Zusatz zum Patente No. 96082.)

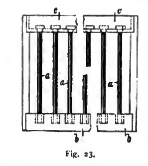



Fig. 23.

Ein Rahmen aus nicht leitendem Stoff umschliesst mehrere Zinkstäbe *a*. Die untere Rahmenleiste *b* ist mit Höhlungen versehen, die Quecksilber enthalten, in welches die Zinkstäbe eintauchen. Die obere Rahmenleiste *c* ist mit einer Längsnut versehen, in welche die oberen verbreiterten Enden der Zinkstäbe hineinragen. Die Nut ist mit Zinkamalgam gefüllt.

## ALLGEMEINES.

**Zur Bekämpfung der Bleierkrankungen gewerblicher Arbeiter.** Das k. sächs. Ministerium des Innern hat den Vorschlägen des Landes-Medizinalkollegiums gemäss verordnet, dass die gewerblichen Betriebe, in denen die Arbeiter der Bleivergiftung ausgesetzt sind, besonders beaufsichtigt werden sollen. Soweit nicht vom Bundesrate besondere Vorschriften erlassen sind, ist namentlich die Einhaltung folgender Bestimmungen streng zu kontrollieren:

1. Arbeiten, bei denen Blei und Bleipräparate zur Verwendung kommen, dürfen nicht in Wohn- und Schlafräumen (sofern es sich nicht um Instandhaltung solcher Räume durch Maler usw. handelt) vorgenommen werden.

2. Die Arbeitsräume müssen stets möglichst rein gehalten und insbesondere die Fussböden durch tägliches Aufwaschen oder feuchtes Abwischen von dem sich ablagernden Bleistaub und sonstigen Bleiabfällen gereinigt werden. Auch sind die Räume täglich gründlich zu lüften.

3. Für die Arbeiter müssen genügende Wascheinrichtungen, sowie ein geeigneter Raum zum Ablegen und Aufbewahren ihrer gewöhnlichen Kleider vorhanden sein.

4. Die Arbeiter haben bei der Arbeit besondere Arbeitskleider zu tragen.

5. Das Tabakrauchen und Tabakkauen ist während der Arbeit zu unterlassen.

6. In den Arbeitsräumen dürfen Speisen und Getränke nicht aufbewahrt und nicht genossen werden.

7. Ihre Mahlzeiten haben die Arbeiter in einem hierzu besonders bestimmten, von den Arbeitsräumen vollständig getrennten Raume einzunehmen. Vor dem Essen müssen dieselben die Arbeitskleider ablegen, sich den Mund durch Ausspülen und Gurgeln mit reinem Wasser reinigen und die Hände und Gesicht mit heissem Wasser und Seife, und zwar die Hände unter Verwendung einer Bürste, sorgfältig waschen.

8. In gleicher Weise haben sich die Arbeiter vor dem Verlassen der Arbeitsstätte gründlich zu reinigen.

Ferner ist unter Umständen die Ueberwachung des Gesundheitszustandes der Arbeiter durch regelmässige periodische ärztliche Untersuchungen, die Ausschliessung nicht völlig gesunder Personen, jugendlicher Arbeiter und Frauen von der Beschäftigung in dem Gewerbebetrieb überhaupt oder von bestimmten Arbeiten, sowie sofortige Ausschliessung Erscheinungen von Bleikrankheiten zeigender Arbeiter von der bisherigen Beschäftigung bis zum Eintritt völliger Genesung ins Auge zu fassen. Auch sollen die Arbeiter vor Antritt der Beschäftigung vom Unternehmer über die Gefahr und ihre Verhütung aufgeklärt werden. Schliesslich sollen die Krankenkassenärzte bezw. Kassenvorstände verpflichtet werden, bei Kassenmitgliedern auftretende Bleivergiftungen alsbald der Polizeibehörde zur Anzeige zu bringen.

**Ueber elektrische Schläge durch einen Strom mit einer Spannung von 500 Volt.** Im elektrischen Laboratorium des Londoner Board of Trade (Handelsgericht) hat man kürzlich Versuche an Personen angestellt, um die Widerstandsfähigkeit des menschlichen Körpers beim Hindurchfliessen von elektrischen Strömen mit einer Spannung 100 bis 500 Volt kennen

| Zwischen Finger und Finger | | | Zwischen Fuss und Fuss*) | |
|---|---|---|---|---|
| Milliampère | Zahl der Personen bei 100 Volt | Zahl der Personen bei 200 Volt | Milliampère | Zahl d. Personen bei 500 Volt |
| 1,0 | 1 | — | 0,0 | 17 |
| 1,5 | 9 | — | 0,25 | 1 |
| 2,0 | 10 | — | 0,5 | 5 |
| 2,5 | 7 | — | 1,0 | 2 |
| 3,0 | 5 | — | 1,5 | 1 |
| 3,5 | 1 | — | 1,75 | 1 |
| 4,0 | 3 | 2 | 2,0 | 5 |
| 4,5 | 1 | — | 2,5 | 1 |
| 5,0 | — | 1 | 3,0 | 3 |
| 6,0 | 2 | — | 4,0 | 1 |
| 8,0 | 1 | 1 | 5,0 | 2 |
| 10,0 | 2 | 2 | 8,0 | 1 |
| 12,0 | — | 1 | 11,0 | 1 |
| 14,0 | — | 2 | 14,0 | 1 |
| 15,0 | — | 3 | 15,0 | 1 |
| — | — | — | 17,5 | 1 |
| — | — | — | 20,0 | 2 |
| — | — | — | 24,0 | 1 |
| — | — | — | 25,0 | 1 |
| — | — | — | 28,0 | 1 |
| — | — | — | 30,0 | 1 |
| — | 42 | 12 | — | 50 |

zu lernen. Der hierzu verwendete Apparat war sehr einfach, er hesass eine Reihe von Kuntakten, welche so gross waren, dass man sie mit dem Finger hedecken konnte, und ausserdem zwei kurze Stücke von Strassenbahnschienen. Ein Stromzeiger zum Anzeigen von Milli-Ampère war derart im Stromkreis angeordnet, dass die Einschaltung einer Person zwischen zwei beliebige Kontakte eine Ablesung ermöglichte. Es wurden Verbindungen zwischen Finger und Finger, zwischen Finger und Fuss und zwischen Fuss und Fuss hergestellt; die vorstehende Zusammenstellung gieht typische Daten von einigen der untersuchten Personen wieder. Bei der Herstellung der leitenden Verhindung zwischen Finger und Finger hestand bei dem heobachteten Versuch die Hauptschwierigkeit in der Scheu vor dem hrennenden Gefühl an den Berührungsstellen; da diese aber klein waren, so was das Brennen nicht so stark, und man hielt daher um so leichter den Finger auf dem Kuntakt. Bei der Benutzung der oben erwähnten Schiene zur Herstellung der leitenden Verhindung zwischen Fuss and Fuss war es weniger schwierig, allmählich Schuhe zu verwenden und eine Spannung von 500 Volt zu henutzen. Die ohige Tabelle zeigt etwas merkwürdige Resultate; hei der Verhindung zwischen Finger und Finger ist zu erwähnen, dass die Grenze von 200 Volt nicht überschritten wurde. Die Finger-Fuss-Versuche zeigen jedoch, dass mehr als 90 % imstande sein würden, den Trolleydraht eines Strassenhahnsystems, ohne jeden Schaden zu nehmen, anzufassen, und dieser Umstand könnte in hohem Masse zur Beruhigung des Publikums heitragen. Betreffs des durch den Strom verursachten Gefühls im Verhältnis zu der hindurchfliessenden Strommenge ergieht sich aus der Tabelle, dass bei dem grösseren Teil der untersuchten Personen der Stromdurchgang wenig Beschwerden verursachte; du ferner keiner jedenfalls mehr Strom, als er bequem ertragen kunnte, aufnahm, so lassen sich die beobachteten Resultate als die thatsächlichen Wirkungen des Stromes auf den menschlichen Körper betrachten. (Elektrotechnischer Anzeiger nach »The Electrician«.)

*) Versuche bei Verbindung zwischen Finger und Fuss. — Bei 500 Volt wurden 31 untersucht, 14 Personen fühlten nichts, bei 28 Personen beobachtete man einen Strom unter 4 Milliampère. Von den 14 Personen, durch welche unvorbereitet Strom von 200 Volt hindurchging, zeigten 21 Strom von weniger als 5 Ampère.

**Anstrich für Akkumulatoren-Räume.** Die beim Laden von Akkumulatoren auftretenden schwefelsauren Gase zerstören sowohl alle ungeschützten Metallteile als auch Holz. Gewöhnliche Oelfarbenanstriche schützen nicht davor, auch Anstriche mit Kreosot bewähren sich schlecht. Dagegen hat sich, der »Deutschen Bauhütte« zufolge, ein Anstrich mit Teer oder Teerpräparaten als dauernd wirksam erwiesen.

**Zahl der Chemiker.** Es lehten 1897 nach einer Zusammenstellung von F. Fischer (»Das Studium der technischen Chemie an den Universitäten und technischen Hochschulen Deutschlands und das Chemiker-Examen«, Verlag von Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1897) in Deutschland etwa 4000 akademisch gebildete technische Chemiker, während die Anzahl derjenigen, welche die Chemie nur als Wissenschaft pflegen, kaum 200 betragen wird. Von allen deutschen Chemikern mit akademischer Bildung sind also 95 % technisch thätig. — Fischer schätzt die Verteilung der 4000 technischen Chemiker folgendermassen: Chemische Grossindustrie 220; Kunstdüngerfabriken 90; Sprengstofffabriken 50; Schweelereien, Erdöl 50; chemische Präparate (anorgan.) 250; organische Präparate und Farbstoffe 1000; 405 Rübenzuckerfabriken und Raffinerien 300; Stärke, Dextrin, Gärungsgewerbe 50; Fettindustrie, Gerbereien, Färbereien 100; Hüttenwerke 400; sonstige Betriebe (zur Abrundung) 390; 380 Laboratorien und landwirtschaftliche Versuchsstationen 700; staatliche Betriebe 100; Apotheker (mit vollem Studium) 200; Assistenten von Hochschulen, später Techniker 100 — zusammen 4000.

Der Staat beschäftigt eine grössere Zahl von Chemikern. Nach H. Wichelhaus (Chem. Ind. 1897, 1) haben folgende Behörden Chemiker nötig: Reichsamt des Innern (Chem. des Patentamtes und des Gesundheitsamtes, Nahrungsmittelchemiker). — Kultusministerium (Chem. d. Wissensch. Deputation für das Medizinalwesen, Lehrer an den Universitäten, technischen Hochschulen u. s. w., Chem. d. königl. Museen). — Ministerium des Innern (Polizeichemiker), — Justizministerium (Gerichtschemiker). — Kriegsministerium (Lehrer an der Kriegsakademie, Chem. d. Versuchsstelle f. Sprengstoffe, der Munitions- und Gewehrfabriken). — Ministerium für Landwirtschaft (Lehrer an den landwirtschaftlichen und tierärztlichen Hochschulen, an den Forstakademien). — Finanzministerium (Chem. d. königl. Münze u. d. Zollverwaltung). — Ministerium der öffentlichen Arbeiten (Chem. d. technischen Prüfungsamtes). — Handelsministerium (Chem. der technischen Deputation f. Gewerbe, Lehrer an den Bergakademien, Chem. der Berg- und Hüttenverwaltung, der Porzellanmanufaktur, der technischen Versuchsanstalten, der Fabrikbeaufsichtigung [Gewerbeinspektion]). — Bayern und Baden haben ausserdem noch Chemiker bei der Verwaltung der Eisenbahnen.

## BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

**Jahrbuch der Chemie,** Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von Richard Meyer, Braunschweig, unter Mitwirkung von H. Beckurts-Braunschweig, C. A. Bischoff-Riga, E. F. Dürre-Aachen, J. M. Eder-Wien, P. Friedländer-Wien, C. Haeussermann-Stuttgart, F. W. Küster-Clausthal, J. Lewkowitsch-London, M. Märcker-Halle, W. Muthmann-München, F. Röhmann-Breslau. X. Jahrgang. 1901. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn. Preis geh. 14 M., geb. in Leinwand 15 M., in 1/2 Frz. 16 M.

Das Jahrbuch der Chemie, auf dessen Vorzüge wir bereits früher unsere Leser mehrfach aufmerksam gemacht haben, tritt nunmehr mit diesem Bande in den 10. Jahrgang ein — wohl der sicherste Beweis für die steigende Beliebtheit und Anerkennung, deren sich dasselbe erfreut. Auch die Mitarbeiter sind zum grossen Teil dieselben geblieben wie früher, so dass die bewährte Bearbeitung des Stoffes und die vorzügliche Anordnung desselben auch in diesem Jahrgang sich den früheren Auflagen würdig anschliesst. Dabei ist jedoch, soweit es für thunlich erachtet wurde, neuen Anregungen in bester Weise Folge gegeben worden, so dass sich das Werk nunmehr als ein alter, lieber Bekannter präsentiert, der bei Beibehaltung der alten Art und Weise der Bearbeitung jedem Fortschritt Rechnung getragen hat. Es sei erwähnt, dass der Umfang, entsprechend den Fortschritten des Gebietes gegenüber früheren Jahrgängen, zugenommen hat, und so zweifeln wir nicht, dass das Jahrbuch von allen Fachgenossen auch in seiner neuen Auflage wieder freudig begrüsst werden wird.

**Wüllenweber, F. W., Diagramme der elektrischen und magnetischen Zustände und Bewegungen,** zugleich ein Beitrag zur Beantwortung der Fragen: »Was ist Elektrizität; was ist Magnetismus?« in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Experimental-Untersuchungen, mit ca. 60 Original-Zeichnungen auf 10 lithographierten Quarttafeln. Als Manuskript gedruckt. Leipzig 1901. Johann Ambrosius Barth. geh. 4 M., geb. 4,50 M.

Der Verfasser giebt in vorliegendem Werke eine bildliche Darstellung der elektrischen und magnetischen Zustände und Bewegungen und rückt dieselben unter einen einheitlichen Gesichtspunkt. Es ist das typographisch ausgezeichnet ausgestattete Werk ein interessanter Beitrag zu den modernen Ansichten über die Frage des Wesens der Elektrizität und des Magnetismus, der viel des Interessanten darbietet, und dessen Inhalt wir unseren Lesern schon um deswillen zum Studium eifrigst empfehlen, weil ja jede neue Ansicht und jede neue Hypothese sicherlich der eingehendsten Prüfung wert ist.

**Uhland, Wilh. Heinr.,** Zivil-Ingenieur. **Kalender für Maschinen-Ingenieure 1902,** unter Mitwirkung bewährter Ingenieure. 28. Jahrgang, in zwei Teilen. 1. Teil: Taschenbuch, 2. Teil: Für den Konstruktionstisch. Preis gebunden 3 M., Lederband 4 M., Brieftaschenlederband 5 M. I. Teil. Stuttgart, Arnold Bergsträsser, Verlagsbuchhandlung A. Kröner.

Uhlands Kalender für Maschinen-Ingenieure ist eines derjenigen Werke, die jedem Techniker seit Jahren auf das beste bekannt sind, und deren Vorzüglichkeit durch die stets neuen Auflagen und die allgemeine Anerkennung, deren sie sich erfreuen, über jeden Zweifel erhaben ist. Es ist nicht nötig, dass wir über die Brauchbarkeit dieses Kalenders auch ein Wort nur verlieren, und wir begnügen uns deshalb, unsere Leser hiermit auf das Erscheinen der neuen Auflage aufmerksam zu machen.

**Biedermann, Dr. Rudolf. Chemiker-Kalender 1902.** Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmaceuten, Hüttenmänner u. s. w. 23. Jahrgang, mit einer Beilage. Berlin, Verlag von Julius Springer. Preis in Leinen 4 M., in Leder 4,50 M.

Der Biedermann'sche Chemiker-Kalender erscheint nunmehr in 23. Auflage — gewiss ein Zeichen seiner allgemeinen Beliebtheit. Verschiedene Kapitel, wie das über Löslichkeit und Analyse, sind neu bearbeitet, ebenso verschiedene Kapitel über technische chemische Untersuchungen. Eine so wenig geklärte Sache, wie die Ionen-Reaktionen und ihre Rolle in der Analyse, hätten im Kalender wahrlich keine Aufnahme zu finden brauchen. Die von Rose, dem Vater der Analyse aufgestellten Grundsätze sind hinreichend klar und allgemein anerkannte, dass es wahrlich nicht nötig gewesen wäre, die neue Theorie von den Ionen-Reaktionen, die doch nur geeignet ist, Verwirrung anzurichten, und die für den praktisch und technisch arbeitenden Chemiker absolut keinen Wert hat, aufzunehmen.

## PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

### Deutsches Reich.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21c. W. 17864. Verfahren zur Isolierung elektrischer Leiter. Clinton Edgar Woods, Chicago.

Kl. 21f. J. 6430. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für elektrische Glühlampen; Zus. z. Patent 120875. Dr. Alexander Just, Wien.

Kl. 48a. W. 17792. Hänger für galvanische Bäder mit im Hängerunterteil drehbar gelagertem Warenbaken. Sally Marxsohn, Gross-Gerau und Henry Welte, Frankfurt a. M., Textorstr.

Kl. 48a. E. 7879. Verfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit von galvanisch stark vernickelten Blechen. Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., Berlin.

Kl. 21b. B. 29168. Thermo-elektrische Batterie. Léon Bénier, Paris.

Kl. 21b. H. 25562. Elektrischer Sammler. Thorvald Tage, Agathon Hansen und Carl Christian, Frederik Ferdinand Petersen, Kopenhagen.

Kl. 21e. A. 8166. Flüssigkeitsanlasswiderstand für Elektromotoren. Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, Berlin.

Kl. 21h. J. 5974. Verfahren zum Graphitisieren von Kohlenelektroden. International Acheson Graphite Co., Niagara Falls, V. St. A.

Kl. 48a. M. 18341. Verfahren zur elektrolytischen Verzinkung von Eisen. Jules Maurant, Arlont, Belgien.

Kl. 21c. Sch. 18000. Quecksilberschalter für zeitweise Stromschliessung, Theodor Schoen, Ohlauufer 38 und Wilhelm Loewen, Brunnenstrasse 31, Breslau.

Kl. 21f. H. 26781. Verfahren zur Herstellung von Bogenlampen-Elektroden aus einem Karbid, welches von Wasser zersetzt wird. Dr. Hermann J. Kreyzer, Amsterdam.

Kl. 21f. H. 26782. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Bogenlampen aus einem Karbid, welches von Wasser zersetzt wird. Dr. Hermann J. Kreyser, Amsterdam.

Kl. 21f. H. 26804. Verfahren zur Herstellung luftbeständiger Karbidelektroden für Bogenlampen. Dr. Hermann J. Kreyzer, Amsterdam.

Kl. 21f. S. 15089. Verfahren zur Vergrosserung der wirtschaftlichen Lebensdauer von elektrischen Glühlampen. Siemens & Halske, A.-G., Berlin.

Kl. 21h. G. 16139. Vorrichtung zur Erhitzung von Arbeitsstücken im elektrischen Bade; Zus. z. Anm. G. 14937. Joseph Giriot, Jumet, Belgien.

Kl. 12g. B. 28896. Verfahren zur Darstellung von Kontaktkörpern für den Schwefelsäureanhydridprozess. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 21h. H. 25747. Diaphragma für Kohle-Zinkelemente. Paul Hahn, Heiligenhaus b. Düsseldorf, und Hugo Loehner, Barmen-Rittershausen.

Kl. 21c. H. 26150. Elektrischer Widerstand mit pulverförmiger Widerstandsmasse. Robert Hopfelt, Berlin, Ansbacherstr. 33.

Kl. 21f. K. 20253. Nernstlampe, bei welcher der in einer luftleeren Birne befindlichen, aus Leiter zweiter Klasse bestehende hohle Leuchtkörper einen oder mehrere Leiter erster Klasse umschliesst. Joh. Jakob Knecht, Chemnitz, Kastanienstr. 39.

Kl. 21f. S. 14474. Verfahren zum Regenerieren elektrischer Glühlampen mit Kohlefaden und Kohlenwasserstoff-Atmosphäre. Alf. Sinding-Larsen, Fredriksvaern, Norw.

Kl. 12m. C. 99400. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd; Zus. z. Pat. 124512. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.

Kl. 21f. S. 14991. Verfahren zur Gewinnung eines Stoffes zur Herstellung elektrischer Glühkörper. Siemens & Halske, A. G., Berlin.

Kl. 48a. A. 8230. Aus einzelnen Lamellen bestehende Anode. Maurice d'Andrimont, Lüttich.

Kl. 48a. C. 10120. Verfahren zur Vorbereitung von Aluminiumgegenständen für die galvanische Plattierung. Hippolyte Georges Cassin, Paris.

Erteilungen.

Kl. 21c. 130248. Flüssigkeitswiderstand für Gleichstrom. Allgemeine Elaktrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 40a. 130298. Verfahren der trocknen Sulfatisierung von Magnesium, Nickel, Kupfer in Erzen, welche diese Metalle and Eisen in oxydischen, kieselsauren oder kohlensauren Verbindungen enthalten. Siemens & Halske, A.-G., Berlin.

Kl. 12h. 130345. Zirkulationseinrichtung an elektrolytischen Apparaten mit doppelpoligen Elektroden. Max Haas, Aue i. S. and Dr. Felix Oettel, Radebeul b. Dresden.

Kl. 12l. B. 30458. Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien auf elektrischem Wege. André Brochet und Georges Ranson, Paris.

Kl. 21b. 130522. Vorrichtung zum Einstreichen der wirksamen Masse in Sammlerelektroden. Theodore Peskatore, Manchester.

Kl. 21e. 130646. Elektrolytischer Elektrizitätsmesser. The Bastian Meter Company Limited, Kenthia, London.

Kl. 21f. 130657. Elektrische Glühlampe mit Nernstschem Leuchtkörper. Charles Borel, Lyon.

Kl. 21f. 130699. Verfahren zur Verstärkung von Kohlefäden und zur Regenierung abgenutzter Fäden elektrischer Glühlampen in ihrer Glocke. Ferdinand Fanta, London.

Kl. 21f. 130709. Verfahren zur Herstellung von Karbidfäden aus Kohlefäden, die mit Metallsalzen getränkt sind. William Lawrence Voelker, London.

Kl. 21f. 130710. Vorrichtung zur Umwandlung mit Metallsalzen getränkter Kohlefäden in Karbidfäden. William Lawrence Voelker, London.

Kl. 21f. 130725. Elektrolyt für Flüssigkeitskondensatoren mit Aluminiumelektroden. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. 130727. Vorrichtung zum Anwärmen elektrolytischer Glühkörper. Dr. J. J. Rabinowiez, Oberröslau.

Kl. 21g. 130725. Elektrolyt für Flüssigkeitskondensatoren mit Aluminiumelektroden. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21h. 130599. Elektrischer Ofen, bei welchem das in einem ringförmigen Tiegel befindliche Schmelzgut von dasselbe durchfliessenden Induktionsströmen erhitzt wird. Société Schneider & Co., Le Creusot, Frankreich.

Kl. 48a. 130605. Verfahren zur Herstellung von Metallüberzügen durch Kontakt. Elektro-Metallurgie, G. m. b. H. Berlin.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21f. 170481. Elektrische Bogenlampe mit Metallelektroden mit Vorrichtung zum gleichzeitigen Ein- und Ausschalten der Strom- und Kühlleitung mittels sich gegenseitig beeinflussender Kontaktfeder und Schlauchleitung. Elektrizitätsgesellschaft »Sanitas«, Fabrik für Lichtheilapparate and Lichtbäder, G. m. b. H., Berlin.

Kl. 21a. 169835. Elektrode für Körnermikrophone, bestehend aus einem mit Aushöhlungen zur Aufnahme der Kohlenkörner versehenen Elektrodenkörper, der mit seinen scharfen Rändern unter Zwischenschaltung eines Stoffes, z. B. Filzschicht, an der Membran anliegt. Paul Marschner, Berlin, Köpenickerstr. 9b.

Kl. 21b. 109561. Trockenelement-Halter mit umlegbarem und seitlich verschliessbarem Gehäuse. Hilarius Propson, Trier, Metzelstr. 14.

Kl. 21b. 172427. Galvanisches Element, bei welchem der Zinkmantel und die Kohle unten auf einem Kreuz aus Isoliermaterial stehen und die Kohle oben in einen konischen Deckel fest eingekittet ist. Carl Müller, Gr. Lichterfelde, Chausseestr. 8.

Kl. 21h. 173193. Zinkelektrode für Ruhestrom-Elemente, mit einem Emaillebezug am unteren Rande. Friedrich May, Halle a/S., Konigstr. 13.

Kl. 21b. 172626. Aus einem gebogenen Stücke Draht geformte Polklemme mit oben (nahezu) geschlossenen, unten je nach dem Kopfe des Kohlensylinders auseinandergebogenen Schenkeln. Helene Schels, geb. Bergler, München, Worthstr. 32.

Kl. 21b. 171815. Mit Mittelöffnung zum Halten der Kohle und Ansatzrandern an den Armen zum konzentrischen Halten des Zinksylinders versehener isolierender Einsatzkörper für galvanische Elemente. Carl Kästner, Halle a/S., Friedrichstr. 56.

Kl. 21e. 172232. Vorrichtung zum Laden von Akkumulatoren an jeder brennenden Glühlampe, aus einem in die Lampenfassung lösbar hineinragenden Kontaktstück

mit zwei Polklemmen für die Sekundärbatterie. Julius Baeta, Gotha.

Kl. 21 c. 172 139. Elektrische Eisenbahnwagen-Beleuchtung durch Akkumulatoren, bei welcher sich metallene, mit je einem Endpol versehene Schienen der Batteriekästen auf Gleitschienen des Schutzkastens legen. Felix Heinrich Aschner, Berlin, Prenzlauer Allee 222, und Franz Christen, Charlottenburg, Berlinerstrasse.

Kl. 21 e. 172 002. Isolierklammer aus beliebigem Isoliermaterial zu Leitungen für schwache und starke Ströme, mit innerem Schraubengewinde, dazu gehörendem Aufschraubnippel und Verschlussring, welch letzterer auch allein mit dem Nippel als Isolierrolle verwandt werden kann. Jean Honhois, Cöln-Nippes, Neusserstrasse 225—229.

Kl. 21 e. 171 606. In die Mauer zu versenkender Befestigungsdübel für Isolatorenplatten u. dgl., aus einem Metallmantel und innerem Holzkern. W. Fetting, Breslau, Rhedigerstr. 12.

Kl. 21 c. 172 004. Installations-Dübel mit Aufschraubnippel für Isolierrollen, Klammern etc., aus einem Stück Eisen oder Stahl gestanzt oder gegossen. Ernst J. Honhois, Cöln-Nippes, Neusserstr. 229.

Kl. 21 d. 172 385. Stromabnehmerbürste, bei welcher ein dünnes Metallblech in einem Streifen um einen nicht leitenden Kern gewickelt wird, so dass kleine Zwischenräume zwischen den einzelnen Schichten entstehen. Paul Pfeiler, Breslau, Reichsstr. 5.

Kl. 21 e. 172 285. Umschalt-Prüfklemme, wobei die Einschalthebel durch ein Isolierstück verbunden sind, welches nach einer Seite eine Verlängerung besitzt. Paul Haves, Elberfeld, Altenmarkt 15.

Kl. 21 f. 172 238. Taschenetui mit elektrischer Batterie und Glocke. Karl Scharicht, Dresden, Kieferustr. 2.

Kl. 21 g. 171 432. In Isolierflüssigkeit liegende Vorrichtung zur Unterdrückung des sekundären Schliessungs-Induktionsstromes von Funkeninduktoren. Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen.

## BRIEFKASTEN.

Wir erhalten folgende Zuschrift:

Sehr geehrter Herr Doktor!

In seiner Zeitschrift für Elektrochemie hat sich Herr Professor Dr. Abegg über meine Arbeit in der No. 1 Jahrg. 1902 der Elektrochemischen Zeitschrift wie folgt geäussert:

»Verfasser teilt mit, dass er „beinahe ein Anhänger der Dissociationstheorie geworden wäre“, als er die Erklärung der Erscheinung, dass durch Zusatz von Salzsäure verdünnte Eisenchloridlösungen gelb werden, mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes kennen gelernt habe, dass er aber glücklicherweise durch eigene Versuche über die Farbenerscheinungen davon abgehalten sei. Er führt eine Anzahl Versuche an und erklärt die Farbenreaktionen grösstenteils durch Anhydridbildung. Folgende neue Erklärung einer wohlbekannten Erscheinung dürfte als Beispiel vollkommen genügen. Wenn man zu der rosa Cobaltchloridlösung Salzsäure giesst, so wird die Lösung blau, es entsteht in der verdünnten Lösung das Anhydrid des Salzes!«

Zunächst will ich zur Sache selbst bemerken, dass es sich nicht bloss um eine Erscheinung, sondern um mehrere, mit einander übereinstimmende Erscheinungen handelt, die mich zur Annahme einer Anhydritbildung veranlassen mussten. Ich darf bemerken, dass ich nicht so rasch aus Annahmen feste Theorieen mache, wie dies von anderer Seite schon geschehen ist.

Nun frage ich aber den Leserkreis, was diese nichtssagenden Worte des Herrn Prof. Abegg sollen! Ist durch das Bekanntsein einer Erscheinung schon deren innerer Grund und Wesen erklärt, und ist dies die Methode der Ionier, Widersprüche klar zu legen? Ich nehme im Interesse des Herrn Prof. Abegg an: Nein, fordere ihn jedoch hiermit auf, mir zu erklären, warum immer wieder die Farbe des Anhydrits wiederkehrt, auch die sonstigen Widersprüche zu klären.

Im übrigen bitte ich Herrn Prof. Abegg um Entschuldigung, wenn ich von einer Dissociations-Theorie gesprochen habe. Ich wollte Dissociations-Hypothese schreiben. Eine Dissociations-Theorie, also eine strikte mathematische Ableitung fundamentiert auf einer oder mehreren Fundamentalerscheinungen, giebt es noch nicht, auch nicht in dem modernsten Lehrbuch der Elektrochemie. Oder mag mir Herr Prof. Abegg die Schlussgleichung einer solchen Theorie nennen, welche ausdrückt, dass die Ionen innerhalb einer zum elektrischen Strome nicht durchflossenen Lösung elektrisch geladen sind.

Was die Ionier wissen, sind Siedepunktserhöhungen, Gefrierpunktserniedrigungen, Leitfähigkeiten und vor allem die Lösungswärme, die sog. Ionisierungswärme (aber bloss die negative), dann kommt ein Sprung, eine Annahme, und die Dissociationstheorie ist fertig.

Sehr geehrter Herr Professor! Klären Sie die Widersprüche auf und beweisen Sie die Dissociation, und ich bin fest überzeugt, tausende Chemiker sind Ihnen dankbar, vor allem ich. Bemerken darf ich, dass ich genügend Integral- und Differentialrechnung, Differentialgleichungen und höhere Funktionstheorie verstehe, um Ihnen folgen zu können.

Und zum Schluss noch eine Episode über einen Ionier:

Ein älterer Dr. phil., Assistent und Privatdozent an der Technischen Hochschule in Ch., sagte mir eines Tages: Ja, dass Nickel in Anwesenheit von Borsäure aus Nickelsulfat so schön ausfällt, ist klar, denn das Nickel und die Borsäure sind eben dissociiert. Ich machte meine Einwendungen zur ganzen Dissociationsidee und fragte: Glauben Sie wirklich an die Dissociation?

Die Antwort war: Nein, eigentlich nicht.

So geschehen Wintersemester anno 1900 an der Techn. Hochschule in Ch.

Hochachtungsvoll!

Dr. Robert Pauli.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

# Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.



IX. Jahrgang. | Heft 3. | Juni 1902.



## ÜBER DIE ERNIEDRIGUNG DES GEFRIERPUNKTES IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN VON ELEKTROLYTEN.

Von Prof. *J. G. Mac Gregor.*

In einer früheren Arbeit[1]) zeigte ich, dass die Werte gewisser physikalischer Eigenschaften von verdünnten wässrigen Lösungen der Elektrolyte innerhalb der Grenzen des Beobachtungsfehlers durch eine einfache Funktion ihrer Konzentration und Ionisation ausgedrückt werden können.

Wenn P und Pw die Werte der Eigenschaft für die Lösung und für Wasser bezeichnen, ferner n die Konzentration, $\alpha$ der Ionisationskoeffizient und k und l die Konstanten (unten auf Ionisationskonstanten bezogen) für die fragliche Eigenschaft und für einen bestimmten Elektrolyten bei gegebener Temperatur sind, so hat die vorerwähnte Funktion folgende Form:

$$P = Pw + k(1 - \alpha)n + l\alpha n.$$

Wenn die Konzentration in Gramm-Aequivalenten pro Liter ausgedrückt ist, ist k der Beitrag, der von jedem Gramm-Aequivalent des nichtgetrennten Elektrolyten zu dem Ueberschuss des Eigenschaftswertes für die Lösung über seinen Wert für Wasser hinzugefügt wird, und l derjenige, welcher von jedem Gramm-Aequivalent des getrennten Teiles herrührt. Der Ausdruck enthält die Annahme, dass bei genügender Verdünnung, wenn die Moleküle in solchen Entfernungen von einander sich befinden, dass ihre gegenseitige Wirkung vernachlässigt werden kann, der Ueberschuss des Eigenschaftswertes für die Lösung über den Wert für Wasser zu den Beiträgen hinzugefügt werden kann, welche von nichtgetrennten Molekülen und freien Ionen herrühren.

In der obenerwähnten Arbeit waren die erörterten Eigenschaften das spezifische Gewicht, Oberflächenspannung, Ausdehnung durch die Wärme, Viscosität und der Brechungsexponent.

In der vorliegenden Schrift will ich zeigen, dass derselbe Ausdruck auf den Gefrierpunkt anwendbar ist, und dass diese Kenntnis dazu benutzt werden kann, um angenäherte Werte der Erniedrigung des Gefrierpunktes pro Gramm-Molekül durch die nichtgetrennten Moleküle und pro Gramm-Ion durch die freien Ionen zu erhalten.

Die Beobachtungen, welche ich benutze, sind in meinem Laboratorium von E. H. Archibald[2]) und J. Barnes[3]) ausgeführt worden, und zwar von dem ersteren an Lösungen von Kalium- und Natriumsulfaten und von dem letzteren an Lösungen von Kalium- und Natriumchloriden und von Hypochlorid- und Schwefelsäure.

Beide bestimmten die äquivalente Leitfähigkeit ihrer Lösungen bei unendlicher Verdünnung und bei 0° C., um die Ioni-

[1]) Trans. N. S. Just. Sc., 9, 219, 1896/7; u. Phil. Mag. (5), 43, 46 u. 99, 1897.

[2]) Trans. N. S. Just. Sci., 10, 33, 1898—99.

[3]) ebend. 10, 139, 1899—1900.

sationskoeffizienten bei dieser Temperatur finden zu können; zu diesem Zwecke massen sie die Leitfähigkeit bei 18° und bei 0° für Reihen von verdünnten Lösungen, bei welchen das Verhältnis dieser Leitfähigkeiten konstant wurde.

Bei der Annahme, dass dieses konstante Verhältnis fortdauert, war es also möglich, die äquivalente Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bei 0° aus seinem bekannten Werte bei 18°, wie er von Kohlrausch bestimmt worden, zu ermitteln.

Beide Experimentatoren führten also die Bestimmungen der Erniedrigung des Gefrierpunktes an Reihen von einfachen Lösungen und an Gemischen von einfachen Lösungen aus, während, um den Zustand der Ionisation sowohl der einfachen Lösungen als auch der Mischungen bestimmen zu können, sie auch die Leitfähigkeit der einfachen Lösungen bei 0° massen.

Die Bestimmungen der Leitfähigkeit wurden mittels der bekannten telephonischen Methode von Kohlrausch und die Gefrierpunktsbestimmungen mittels einer etwas modifizierten Form der Loomis-Methode ausgeführt. Die Ionisationskoeffizienten der einfachen Lösungen wurden gleich dem Verhältnis der äquivalenten Leitfähigkeit bei 0° zur äquivalenten Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bei 0° angenommen. Die Koeffizienten für die Elektrolyten in den Gemischen wurden von Archibald[4]) mittels einer früher von mir beschriebenen Methode, und von Barnes durch eine Modifikation der von ihm[5]) erfundenen Methode bestimmt, um jene Methode leichter da anwendbar zu machen, wo nur wenige Beobachtungen gemacht werden können.

Auf eine nähere Beschreibung der Anwendung jener Methoden und der Vorsichtsmassregeln, welche bei Ablesung der Beobachtungen zu treffen sind behufs Verringerung der Beobachtungsfehler, kann ich hier nicht näher eingehen, und verweise ich auf die oben erwähnten Arbeiten.

**Anwendbarkeit des Ausdruckes auf einfache Lösungen.**

Um zu finden, ob der obige Ausdruck für die Beobachtungen an den Lösungen irgend eines Elektrolyten passt oder nicht, kann man entweder die Methode der kleinsten Quadrate oder die graphische Methode anwenden.

Ich habe die letztere gewählt.

Wenn man den Quotienten aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes und der Konzentration in Gramm-Aequivalenten pro Liter die **äquivalente** Erniedrigung nennt und mit $\delta$ bezeichnet, so nimmt die obige Gleichung folgende Form an:

$$\delta = k(1-\alpha) + l\alpha = k + (l-k)\alpha.$$

Wenn diese Gleichung also anwendbar ist, würde die Kurve, welche man bei graphischer Aufzeichnung der äquivalenten Erniedrigung und des Ionisationskoeffizienten erhält, bei genügender Verdünnung praktisch eine gerade Linie darstellen, d. h. sie könnte innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler durch eine gerade Linie dargestellt werden.

Nachdem ich diese Kurve für jede Reihe der Lösungen gezeichnet und den am meisten geradlinigen Teil derselben gefunden hatte, zeichnete ich die gerade Linie ein, welche am besten, so weit ich urteilen konnte, die Beobachtungen darstellte, und bestimmte die Werte der Konstanten k und l durch Ablesen der Werte $\delta$ und $\alpha$ für zwei Punkte der so gezeichneten Linie und durch Lösen der beiden Simultangleichungen, welche man durch Einsetzen dieser Werte in den Ausdruck für $\delta$ erhält.

Ehe ich jedoch diese Kurven darstellte, zeichnete ich, um die zufälligen Fehler der einzelnen Beobachtungen so weit wie möglich zu beseitigen, Kurven der Ionisationskoeffizienten und der äquivalenten Erniedrigungen in Verbindung mit der Konzentration, wobei ich für die letzteren nicht nur Archibald's und Barnes' Beobachtungen, sondern auch diejenigen von Loomis anwandte, mit denen sie besser übereinstimmten als mit denjenigen anderer Beobachter.

Die Ionisationskoeffizienten stimmten mit einander sehr überein, und nur in sehr wenigen Fällen bedurften die Werte, welche man direkt aus dem Versuch erhielt, einer geringen Korrektur, um sie mit den andern Werten derselben Reihe übereinstimmend zu machen.

Bei den Beobachtungen des Gefrierpunktes, welche, wie die erfahrensten Beobachter bestätigen, zufälligen Fehlern von beträchtlicher Grösse unterworfen sind, war es in einigen Fällen schwierig, eine möglichst flache Kurve mit Sicherheit einzuzeichnen.

In einigen von diesen Fällen halfen mir dazu die Beobachtungen von Loomis, wobei ich die interpolierten Werte anstatt der wirklichen Beobachtungen anwandte, als ich die Anwendbarkeit der obigen Gleichung prüfte.

In den folgenden Tabellen sind die direkt aus den Beobachtungen gewonnenen Werte wie die verbesserten Werte angegeben (letztere stehen in Klammern); die Beobach-

[4]) Trans. Roy. Soc. (2) 2, sec. 3, 65, 1896—97.
[5]) Trans. N. S. Just. Sci., 10, 113, 1899—1900.

tungen jedoch, auf welche sich die Korrekturen beziehen, sind nicht gegeben, ausser denjenigen, welche an den verdünnteren Lösungen gemacht worden sind.

Tabelle 1 enthält die Werte der Konstanten k und l für die verschiedenen Reihen der Lösungen und die beobachteten und berechneten Werte der äquivalenten Erniedrigung:

Tabelle I.
Aequivalente Erniedrigung für einfache Lösungen.

| Konzentration (Gr. Aeq./L.) | Ionisationskoeffizient bei 0° C. | Aequivalente Erniedrigung Beobachtet | Berechnet | Differenz |
|---|---|---|---|---|
| 1. Chlorkalium. (K Cl.) k = 2.032; l = 3.682. | | | | |
| .03 | .910 | 3.533 | 3.534 | +0.001 |
| .05 | .892 | 3.504 | 3.504 | ±0.000 |
| .08 | .875 (.871) | 3 470 | 3.469 | −0.001 |
| .1 | .862 | 3.458 (3.454) | 3.454 | ±0.000 |
| .2 | .832 | 3.398 (3.408) | 3.405 | −0.003 |
| .3 | .819 | 3.390 (3.388) | 3.383 | −0.005 |
| .4 | .804 | 3.372 | 3.359 | −0.013 |
| 2. Chlornatrium. (Na Cl.) k = 2.071; l = 3.741. | | | | |
| .03 | .896 | 3.573 (3.567) | 3.567 | ±0.000 |
| .05 | .877 (.8775) | 3.536 | 3.536 | ±0.000 |
| .08 | .860 (.8595) | 3.530 (3.505) | 3.506 | +0.001 |
| .1 | .850 | 3.515 (3.491) | 3.490 | −0.001 |
| .2 | .815 | 3.443 | 3.432 | −0.011 |
| .3 | .787 | 3.431 (3.420) | 3.385 | −0.035 |
| 3. Chlorwasserstoffsäure. (H Cl) — 1. Reihe. k = 1.564; t = 3.664. | | | | |
| .03 | .966 | 9.593 | 3.593 | ±0.000 |
| .05 | .956 | 3.572 | 3.572 | ±0.000 |
| .08 | .942 | 3.544 (3.550) | 3.542 | −0.008 |
| .1 | .933 (.934) | 3.552 (3.548) | 3.525 | −0.023 |
| .2 | .910 | 3.569 | 3.475 | −0.094 |

Tabelle I. (Fortsetzung.)

| Konzentration (gr. eq. /l.) | Ionisationskoeffizient bei 0° C. | Aequivalente Erniedrigung Beobachtet | Berechnet | Differenz |
|---|---|---|---|---|
| 4. Chlorwasserstoffsäure. (H Cl) — 2. Reihe. k = 1.433; l = 3.700. | | | | |
| .0207 | .971 | 3.638 | 3.634 | −0.004 |
| .0518 | .955 | 3.595 | 3.598 | +0.003 |
| .0829 | .941 | 3.569 | 3.566 | −0.003 |
| .104 | .933 | 3.556 | 3.548 | −0.008 |
| .207 | .909 | 3.585 | 3.494 | −0.091 |
| 5. Kaliumsulfat. ($^1/_2$ $K_2SO_4$.) k = 1.097; l = 2.780. | | | | |
| .050 | .755 | 2.370 | 2.368 | −0.002 |
| .055 | .748 | 2.356 | 2.356 | ±0.000 |
| .060 | .743 | 2.345 | 2.347 | +0.002 |
| .070 | .732 | 2.327 | 2.329 | +0.002 |
| .080 | .722 | 2.314 | 2.312 | −0.002 |
| .100 | .705 | 2.285 | 2.284 | −0.001 |
| .200 | .645 | 2.161 | 2.183 | +0.022 |
| .250 | .629 | 2.118 | 2.156 | +0.038 |
| 6. Natriumsulfat. ($^1/_2$ $Na_2SO_4$.) k = 1.098; l = 2.812. | | | | |
| .050 | .752 | 2.382 | 2.387 | +0.005 |
| .055 | .743 | 2.371 | 2.372 | +0.001 |
| .060 | .736 | 2.360 | 2.360 | ±0.000 |
| .070 | .722 | 2.340 | 2.336 | −0.004 |
| .080 | .712 | 2.320 | 2.318 | −0.002 |
| .100 | .694 | 2.286 | 2.288 | +0.002 |
| .200 | .624 | 2.165 | 2.168 | +0.003 |
| .250 | .600 | 2.120 | 2.126 | +0.006 |
| .300 | .578 | 2.084 | 2.089 | +0.005 |
| .350 | .561 | 2.045 | 2.060 | +0.015 |
| .400 | .546 | 2.025 | 2.034 | +0.009 |
| .450 | .535 | 1.993 | 2.015 | +0.022 |
| .500 | .525 | 1.975 | 1.998 | +0.023 |
| .600 | .511 | 1.925 | 1.974 | +0.049 |
| 7. Schwefelsäure. ($^1/_2$ $H_2SO_4$.) k = 0.881; l = 2.746. | | | | |
| .0406 | .720 | 2.224 | 2.224 | ±0.000 |
| .1016 | 644 | 2.084 | 2.082 | −0.002 |
| .1622 | .609 | 2.017 | 2.017 | ±0.000 |
| .204 | .596 | 1.979 (1.988) | 1.992 | +0.004 |
| .406 | .569 | 1.940 | 1.942 | +0.002 |
| .608 | .553 | 1.918 | 1.912 | −0.006 |

Es ist unmöglich genau zu sagen, welches die Grenze des Fehlers in den obigen Beobachtungen der äquivalenten Erniedrigung ist.

Raoult[6], der mit den besten Hilfsmitteln arbeitete und langjährige Erfahrungen besass, fand es für unmöglich, die Erniedrigung selbst innerhalb weniger als 0,0002 Grad zu bestimmen. Ein Fehler dieser Grösse würde bei den verdünntesten der obigen Lösungen etwa $^1/_5$ % und bei den stärkeren $^1/_{30}$ bis $^1/_{60}$ % betragen. In den Werten der äquivalenten Erniedrigungen würde er 4 oder 5 Einheiten in der 4. Stelle bei den schwächsten Lösungen und 1 oder 2 bei den stärkeren betragen.

Junge Experimentatoren mit viel unvollkommeneren Apparaten können natürlich keine solche Genauigkeit erzielen wie Raoult, und wir können mit Sicherheit die Grenze des Fehlers der obigen Beobachtungen, ausser zufälligen Abweichungen, die überschläglich korrigiert wurden, auf 7 oder 8 Einheiten in der 4. Stelle für die schwächsten Lösungen und wenigstens 3 oder 4 für die stärkeren annehmen.

Bei solchen Werten für die Fehlergrenze liegen augenscheinlich für die verdünnteren Lösungen der meisten der obigen Reihen die Differenzen zwischen den berechneten und den beobachteten Werten innerhalb der Grenze. Mit anderen Worten: die Kurven, welche man durch das Aufzeichnen der äquivalenten Erniedrigung und Ionisationskoeffizienten erhält, sind praktisch gerade Linien bei genügend grosser Verdünnung, obgleich sie sich merklich in einem oder dem anderen Sinne krümmen, je nachdem die Verdünnung geringer wird.

Die Kurve für die Chlorwasserstoffsäure zeigt eine stärkere Krümmung als die andere und kann, selbst bei der grössten Verdünnung, kaum als gerade bezeichnet werden, obgleich sie sichtlich das Bestreben zeigt, geradlinig zu werden.

Von den beiden Beobachtungsreihen für diesen Elektrolyten, von denen beide dieselbe stark ausgeprägte Krümmung zeigen, wurde die erstere von Barnes bereits früher ausgeführt, die letztere dagegen später. Die zweite ist die zuverlässigere der beiden.

Die Beobachtungen der Erniedrigung bei Chlornatriumlösungen waren ebenfalls früher zu derselben Zeit gemacht worden und etwas fehlerhaft; als jedoch die Resultate von Loomis korrigiert waren, ergab die Kurve für diese Lösungen eine gerade Linie bis zu einer Konzentration von 0,1.

Die Chlorkaliumkurve ist bis zu einer Konzentration von 0,5 eine gerade Linie.

Die Kaliumsulfatkurve nimmt bei einer Konzentration von ungefähr 0,1 eine starke Krümmung an, während die Natriumsulfatkurve bei 0,3 eine weniger starke Krümmung aufweist.

Die Schwefelsäurekurve weist in jedem Teile der untersuchten Konzentrationsreihe geringe Krümmung auf.

## Anwendung auf die Berechnung der Erniedrigung in Mischungen.

Die Beobachtungen, welche von Archibald und Barnes über die Erniedrigung in Mischungen angestellt worden, machen es möglich, eine strengere Untersuchung über die Anwendbarkeit des obigen Ausdruckes für P vorzunehmen.

Denn wenn er für die verschiedenen Reihen von einfachen Lösungen gilt, müsste die Erniedrigung $\Delta$ von komplexen Lösungen, die zwei oder mehr der obigen Elektrolyten enthalten, mittels der Gleichung

$$\Delta = k_1 (1 - \alpha_1) n_1 + l_1 \alpha_1 n_1 + k_2 (1 - \alpha_2) n_2 + l_2 \alpha_2 n_2 + \dots$$

berechnet werden können, in welcher die entsprechenden Elektrolyte durch 1, 2 etc., die Konzentrationen der Lösung in Bezug auf sie mit $n_1$ $n_2$ u. s. w., ihre Ionisationskoeffizienten mit $\alpha_1$ $\alpha_2$ u. s. w. und die aus den Beobachtungen der einfachen Lösungen bestimmten Ionisationskonstanten mit $k_1$, $k_2$, $l_1$, $l_2$ u. s. w. bezeichnet sind.

Man darf natürlich nicht erwarten, dass die Erniedrigungen der Mischungen mit derselben Genauigkeit berechnet werden können wie bei den einfachen Lösungen; denn die Ionisationskonstanten sind nur annähernd bestimmt, und die Ionisationskoeffizienten können für komplexe und für einfache Lösungen nicht so genau bestimmt werden. Sie sollten aber wenigstens innerhalb der Konzentrationsreihe annähernd berechenbar sein, für welche der obige Ausdruck für $\delta$ bei einfachen Lösungen aller zusammensetzenden Elektrolyten gilt.

Die folgenden Tabellen zeigen, wie genau die Erniedrigungen für die untersuchten Mischungen berechnet werden können. Es seien hier noch einige Bemerkungen über die Bestimmung der Ionisationskoeffizienten gegeben.

Bei Kalium- und Natriumsulfatlösungen wandte Archibald zur Auffindung der Koeffizienten meine Methode an; bei den

[6]) Ztschr. f. phys. Chem. 27, 653, 1898.

Chlorid- und sauren Lösungen jedoch wandte Barnes die Kurven aus der Leitfähigkeit und Konzentration an, die viel flacher sind. Er benutzte hierzu eine verhaltnismässig kleine Anzahl von Beobachtungen. Beim Aufzeichnen einer solchen Kurve mittels einer geringen Anzahl bestimmter Punkte ist der Verlauf der Kurve zwischen diesen jedoch mehr oder weniger willkürlich. Und bei der Bestimmung der Ionisationskoeffizienten mit Hilfe derartiger Kurvenstücke müssen die Koeffizienten natürlich von Fehlern beeinflusst sein, die an Grösse periodisch variieren.

Die Ionisationskoeffizienten, welche auf diesem Wege für eine Reihe von Mischungen bestimmt wurden, die zwei Elektrolyte enthielten, welche alle dieselbe Konzentration in Bezug auf den einen und verschiedene Konzentrationen in Bezug auf den andern hatten, werden dagegen eine wellige Kurve bilden, wenn sie durch die Konzentration in Bezug auf die zweiten Elektrolyten dargestellt ist.

Wenn die für die Chloridgemische unten angegebenen Ionisationskoeffizienten in dieser Weise behandelt werden, ergeben sie derartige wellige Kurven, und daher scheint die angegebene Methode etwas unzuverlässig zu sein.

(Schluss folgt.)

## DIE MAXWELLSCHE THEORIE DER ELEKTRIZITÄT UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DIE ELEKTROLYSE.

Von *Dr. Gustav Platner.*

Als einziges für den Energieverbrauch bei der Elektrolyse massgebendes Moment kann nach der Theorie der freien geladenen Ionen nur die Reibung, welche dieselben bei der Wanderung nach den Elektroden zu überwinden haben, in Betracht kommen. Einen Massstab für diese bietet aber die Wanderungsgeschwindigkeit. Demnach sollten bei der Abscheidung der Ionen, da wo diese am grössten ist, auch der Energieverbrauch den geringsten Wert speziell bezüglich der Zersetzungsspannung aufweisen. Ein Blick auf die entsprechenden Grössen lehrt aber, dass dies durchaus nicht der Fall ist.

Die erwähnte Theorie kann daher die Energieverhältnisse unmöglich richtig angeben. Es soll daher hier eine Analyse dieser Prozesse vom Standpunkte der Maxwell'schen Theorie aus versucht werden.

Die Gleichungen von Maxwell[1]) lassen sich auf der alten bekannten Vorstellung der Elektrizität als einer strömenden Flüssigkeit aufbauen. Damit ist aber keineswegs gesagt, dass die elektrische Kraft nun auch wirklich auf einer fortschreitenden Bewegung, etwa einer Translation des Aethers beruht. Vielmehr ist dieselbe zweifellos nur vektorieller respektive cyklischer Art. Die erwähnte Auffassung hat indessen den Vorzug so grosser Anschaulichkeit, dass es sich empfiehlt sie als Bild beizubehalten. Nur darf man dann nie vergessen, dass der Ausdruck Strom, Strömung (»flux«) nur in dem Sinne gebraucht wird, dass darunter verstanden ist die zeitliche bezw. räumliche Aenderung eines Vektors, d. h. also einer Grösse, welcher ebenso wie einem Strom eine bestimmte Richtung, Sinn und Grösse zukommt.

Die Erscheinung, dass die Polarisationsebene des gradlinig polarisierten Lichtes gedreht wird, wenn die Strahlen in der Richtung magnetischer Kraftlinien verlaufen, weist darauf hin, dass um die Kraftlinien als Achse eine Drehung stattfindet. Die Eigenschaften der Dauermagnete lassen ferner nur dann eine Erklärung zu, wenn man annimmt, dass dabei keine neue Bewegung auftritt, sondern nur eine bereits vorhandene eine bestimmte Richtung erhalten hat.

Die Formeln, wie sie ursprünglich von Maxwell aufgestellt wurden, sind zum Teil noch etwas schwerfällig, mit unnötigem

[1]) Ausser den bekannten Werken von Maxwell wurde vorzüglich folgend Litteratur benutzt:
H. Ebert, Magnetische Kraftfelder, Leipzig 1897.
Rausenberger, Lehrb. der analytischen Mechanik.
H. Föppl, Einführung in die Maxwell'sche Theorie der Elektrizität. Leipzig 1894.
G. Kirchhoff, Mechanik. 1897.
E. Mach, Die Mechanik in ihrer Entwicklung. 1901.
H. Hertz, Gesammelte Werke.
Bd. II, Untersuchungen über die Ausbreitung der elektrischen Kraft. 1894.
Bd. III, Die Prinzipien der Mechanik. 1894.
Boltzmann, L., Vorlesungen über die Maxwell-sche Theorie. I. Teil 1891; II. Teil 1893.

Beiwerk versehen. Es beruht dies auf den Wandlungen, welche die Anschauung des Autors allmählich erlitten hat. Von der Vorstellung der Fernkraft ausgehend gelangt er schliesslich zu Formeln, welche eine solche ausschliessen. Es hält daher schwer, aus seinen Schriften über seine Meinung Klarheit zu gewinnen, zumal eine grosse Anzahl hypothetischer Vorstellungen, welche er selbst einmal als »somewhat awkward« bezeichnet, offenbar weil sie ihm nicht mehr zusagen, in seinem späteren grossen Werke fehlen. Jedenfalls hat er, wie auch Hertz betont, die Fernkräfte beseitigen wollen. Rudimente derselben bestehen freilich noch, z. B. in der Dielektrizitätskonstante des Aethers sowie dem Vektor potential. Diese beseitigt und die Maxwell'schen Gleichungen in reinerer Form dargestellt zu haben, ist das Verdienst von O. Heaviside, Cohn und besonders H. Hertz.

Der letztere verzichtet auf eine Ableitung der Gleichungen, stellt die nackten Formeln hin und begründet sie aus der Erfahrung. Das mag vorsichtig gehandelt sein, aber das Verständnis und die Aufgabe für das Gedächtnis wird damit nicht erleichtert. Wie Ebert gezeigt hat, lassen sich aber die Formeln recht wohl in einfacher, verständlicher Weise ableiten. Auf dieser Grundlage soll zunächst im Folgenden versucht werden, die Ableitung noch einfacher und durch zweckentsprechende Vergleiche auch noch anschaulicher zu gestalten, damit diese hochwichtige Theorie, auch bei den Elektrochemikern immer mehr Gemeingut wird. Das wird nur dazu beitragen, Auswüchse, welche die elektrochemische Theorie leider gezeitigt hat, schneller zu beseitigen; auch wird dann wohl einmal der unerquickliche Zustand aufhören, dass der Elektrochemiker unter Elektricität etwas ganz anderes versteht, als der Physiker. An der Maxwell'schen Theorie ist nichts mehr zu rütteln. Damit ist ganz von selbst die Aufgabe gestellt, dieselbe auch für die Elektrochemie nutzbar zu machen. Verschiedene Ansätze hierzu habe ich schon früher gemacht in zusammenhängender Form in der Schrift: »Die Mechanik der Atome«[1]).

Masse, Raum und Zeit sind die Begriffe, auf welchen sich die Mechanik aufbaut, wie dies in mustergiltiger Weise Hertz in seinen Prinzipien der Mechanik zeigt. Sie sollen auch hier als Ausgangspunkt dienen. Bezeichnet m die Masse und v deren Geschwindigkeit, so heisst deren Produkt $m \cdot v = u$ die Bewegungsgrösse oder das Moment. Ist ds die in der Zeit dt zurückgelegte Strecke, so ist $\frac{ds}{dt} = v$ die Geschwindigkeit. Ferner ist in einem rechtwinkligen Koordinatensystem

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2$$

also auch $\frac{ds^2}{dt^2} = \frac{dx^2}{dt^2} + \frac{dy^2}{dt^2} + \frac{dz^2}{dt^2}$. Es sind $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}$ die Koordinatengeschwindigkeiten. Um der Masse m die Geschwindigkeit v zu erteilen, ist eine Arbeit nötig $A = \frac{1}{2} m \cdot v^2$. Man bezeichnet dieselbe als die lebendige Kraft der Masse m. Es ist nach Obigem

$$A = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m \left[ \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 \right]$$

d. h. die lebendige Kraft ist gleich der Summe ihrer Komponenten nach den Koordinaten. Bezeichnet man die Koordinatengeschwindigkeiten $\frac{dx}{dt} = X; \frac{dy}{dt} = Y; \frac{dz}{dt} = Z$, so erhält man

$$A = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{1}{2} m (X^2 + Y^2 + Z^2)$$

Die erste Maxwell-Hertz'sche Gleichung lautet nun:

$$A_e = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{4\pi} \mathfrak{E}^2 = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{4\pi} (X^2 + Y^2 + Z^2).$$

Setzt man $\mathfrak{E} = v$; $\frac{\varepsilon}{4\pi} = m$, so stimmen beide Gleichungen völlig überein. Ebert findet hier nur eine formale Uebereinstimmung. Das ist zu wenig gesagt. Die Ausdrücke sind, was das wichtigste ist, auch aequivalent. Es ist also die elektrostatische Kraft $\mathfrak{E}$ als eine Geschwindigkeit (d. h. cyklische Intensität) anzusehen. Die Dielektrizitätskonstante $\frac{\varepsilon}{4\pi}$ entspricht einer Masse, in dem sie die Gesamtzahl der polarisierbaren Teilchen in der Volumeneinheit ($cm^3$) ausdrückt.

Die Arbeit bezw. lebendige Kraft A ist der Volumeneinheit aufgespeicherten elektrischen Energie $A_e$ aequivalent. Der Gleichung $u = m \cdot v$ entspricht die analoge: $\mathfrak{D} = \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \mathfrak{E}$. Es wird die dielektrische Verschiebung $\mathfrak{D}$ also ganz passend als »dielektrisches Moment« bezeichnet. Da

$$A_e = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \mathfrak{E}^2 \text{ und } \mathfrak{D} = \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \mathfrak{E}$$

[1]) G. Platner, Die Mechanik der Atome, Berlin 1901. Verl. M. Krayn.

ist, so ergiebt sich $A_e = \frac{1}{2} \mathfrak{D} \cdot \mathfrak{E}$.

Aendert sich während der Zeit dt die elektrostatische Kraft $\mathfrak{E}$ um $d\mathfrak{E}$ und ist $dA_e$ die entsprechende Aenderung von $A_e$, so erhält man: $\frac{dA_e}{dt} = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \mathfrak{E} \cdot \frac{d\mathfrak{E}}{dt}$. Die Aenderung von $\mathfrak{E}$ bewirkt aber einen Verschiebungsstrom, dessen Stromstärke i für die Flächeneinheit $I = \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{d\mathfrak{E}}{dt}$ ist. Der Quotient $\frac{d\mathfrak{E}}{dt}$ entspricht also einer Beschleunigung $\left(\frac{dv}{dt}\right)$ und die Stromstärke $\frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \frac{d\mathfrak{E}}{dt}$ dem Kraftbegriff $m \cdot \frac{dv}{dt}$. Die Stromstärke des Verschiebungsstroms für die Fläche w ist $i_{versch.} = w \cdot \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \frac{d\mathfrak{E}}{dt}$

Bei der Gravitation ist die Kraft repräsentiert durch das Gewicht p einer Masse m, also: $p = m \cdot g$. Wird dieses um die Höhe s gehoben, so ist die Arbeit

$$A = p \cdot s = \frac{1}{2} m \cdot v^2.$$

Ebenso wird die der Arbeit aequivalente elektrische Energie gemessen durch das Produkt aus Stromstärke (Gewicbt, Kraft) und Spannung (Höhe, Strecke). Diese Vergleiche sind keineswegs müssig. Die gewohnlichen Begriffe der Mechanik wie Geschwindigkeit, Masse, Gewicht, Kraft etc. sind jedermann geläufig. Die Ausdrücke für die entsprechenden elektrischen Grössen dagegen sind unbestimmt und zum Teil sogar widersinnig, so dass sie leicht zu unklaren Vorstellungen führen. Dies wird noch befördert zunächst dadurcb, dass man diesen Grössen auch bestimmte Dimensionen beigelegt hat, z. B. für die elektrostatische Kraft: $\dim \mathfrak{E} = em^{\frac{1}{2}} gr^{\frac{1}{2}} sec.^{-1}$. Dass diese völlig wertlos sind, braucht kaum noch betont zu werden. Föppl (l. c. p. 119) bezeicbnet dieselben als zweifellos irrtümlich. Sodann wirkt die grosse Zahl der Bezeichnungen[1]) verwirrend. Mit den hier gewählten Beziehungen auf die mechanischen Grössen dürfte nicht nur das Verständnis erleichtert werden, sondern aucb der Wert der Formeln sicherer sich bestimmen lassen.

Es sollen nun zunächst die beiden Hauptgleichungen der elektromagnetischen Kraft abgeleitet werden, da sie die Grundlage des ganzen Systems bilden. In einem Dielektrikum befinde sich ein gradliniger stromdurchflossener Leiter, welcber seine bekannte Wirkung der dielektrischen Polarisation auf dasselbe ausübt. Um ganz allgemeine Resultate zu erhalten, wird fernerbin auch angenommen, dass dem Medium eine gewisse Leitfähigkeit zukommt, deren Wert $\lambda = \frac{1}{W}$ ist. Ausser der dielektrischen Verschiebung wird dann auch noch eine bestimmte Menge Elektrizität fortwährend in Wärme umgewandelt. Man hat also einen Leitungsstrom und einen Verschiebungsstrom von einander zu trennen. Die Stromstärke des Leitungsstroms ist dann nach dem Ohm'schen Gesetze gegeben für die Flächeneinheit durch $I_{leit} = \lambda\mathfrak{E}$ und für die Flache $\omega$ durch $i_{leit} = \omega\lambda\mathfrak{E}$. Die Stromstärke des Verschiebungsstroms hingegen bervorgegangen aus der Aenderung der elektrostatischen Kraft um $d\mathfrak{E}$ hat, wie bereits erwähnt, für die Fläche $\omega$ den Wert: $i_{versch.} = \omega \cdot \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{d\mathfrak{E}}{dt}$.

Die gesamte Stromstärke ist also

$$i = i_{leit} + i_{versch.} = w \left(\lambda\mathfrak{E} + \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{d\mathfrak{E}}{dt}\right).$$

In dem Medium treten aber auch magnetische Erscheinungen auf. Die magnetische Kraft $\mathfrak{H}$ entspricbt hierbei der elektrostatischen $\mathfrak{E}$. Dagegen entspricht der dielektrischen Verscbiebung die Magnetisierungsintensität oder magnetische Moment J. Beide sind durch die Gleichung $J = x\mathfrak{H}$ verknüpft worin x die Susceptibilität ist. Ausser zu J steht die magnetische Kraft $\mathfrak{H}$ noch in Beziehung zu $\mathfrak{B}$ der magnetischen Induktion durch die Gleichung $\mathfrak{B} = \mu \cdot \mathfrak{H}$. Es sind aber $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{H}$ gleichartige Grössen und die Permeabilität $\mu$ hat lediglich den Wert einer Zahl. Da auf den Para- bezw. Dia-Magnetismus des

[1]) Für die Lektüre der einschlägigen Werke seien dieselben hier zusammengestellt:

| | Vektor. | Komp. |
|---|---|---|
| Elelektromagn. Moment | $\mathfrak{A}$ | F, G, H |
| Maguetische Induktion | $\mathfrak{B}$ | a, b, c |
| Totaler elektr. Strom | $\mathfrak{C}$ | u, v, w |
| Dielektr. Polarisation | $\mathfrak{D}$ | l, g, h |
| Elektromotoriscbe Kraft | $\mathfrak{E}$ | P, Q, R, |
| Magnetische Kraft | $\mathfrak{H}$ | $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ |
| Galv. geleitet. Strom | $\mathfrak{K}$ | p, q, r |
| Magnetisierungs-Intension | $\mathfrak{J}$ | A, B, C |

| | |
|---|---|
| Dielektrizitätskonstante | k ($\varepsilon$) |
| Magnetisierungszahl (Permeabilität) | $\mu$ |
| Suaceptibilität | $x$ |
| Spezifisches Leitvermogen | C ($\lambda$) |
| Elektrost. Putentialfunktion | $\Psi$ |
| Magnet. Putentialfunktion | $\varphi$ |
| Magnetismusmenge | m |
| Elektrische Volumendichte | $\varepsilon$ |
| Elektrische Flächendichte | $\eta$ |

Dazu kommen noch die gebräuchlichen Ausdrucke der Technik, die als bekannt gelten können.

Mediums, für welchen k massgebend ist, hier keine Rücksicht genommen wird, so lautet die zweite Maxwell-Hertz'sche Gleichung der magnetischen Kraft:

$$A_m = \frac{1}{2}\frac{\mu}{4\pi}\cdot\mathfrak{H}^2 = \frac{1}{2}\frac{\mu}{4\pi}(L^2+M^2+N^2) \quad (2$$

Die Gleichung ist in jeder Beziehung der für die elektrische Kraft enstprechend, sodass L, M, N die X, Y, Z entsprechenden Komponenten der magnetischen Kraft sind.

Die gesamte elektromagnetische Energie in der Volumeneinheit des Feldes ist dann

$$A = A_e + A_m = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{4\pi}\mathfrak{E}^2 + \frac{1}{2}\frac{\mu}{4\pi}\mathfrak{H}^2$$

$$= \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{4\pi}(X^2+Y^2+Z^2) + \frac{1}{2}\frac{\mu}{4\pi}(L^2+M^2+N^2) \quad (3$$

Die magnetischen Kraftlinien verlaufen in konzentrischen Kreisen um den Leiter, derart, dass ihre Anzahl der Stromstärke i direkt proportional und der Entfernung vom Leiter also dem Radius r umgekehrt proportional ist. Es ist $\mathfrak{H} = \frac{2i}{r}$.

Legt man eine beliebige, in sich zurückverlaufende Kurve um den Leiter in das Kraftfeld, derart, dass die umschlossene Fläche $\omega$ sich nirgends überdeckt, so ist das über den Umfang genommene Linienintegral der magnetischen Energie

$\underset{\omega}{L}\,\mathfrak{H} = \frac{2i}{r}\cdot 2r\pi = 4\pi i$. (Der Ausdruck Linienintegral findet später genauere Erklärung.)

Setzt man den oben gefundenen Wert für i in diese Gleichung ein, so erhält man

$$\underset{\omega}{L}\mathfrak{H} = 4\pi i = 4\pi\omega\left(\lambda\mathfrak{E} + \frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{d\mathfrak{E}}{dt}\right) \quad (A$$

Es ist dies die erste allgemeine Gleichung der elektromagnetischen Energie.

Aendert sich die Anzahl N der Kraftlinien in einem von Magnetkraftlinien durchzogenen Felde in der Zeit dt um dN so repräsentiert die Aenderungsgeschwindigkeit $\frac{dN}{dt}$ einen magnetischen Strom. Ist $\mathfrak{B} = \mu\cdot\mathfrak{H}$ die Gesamtzahl der Megnetkraftlinien pro Flächeneinheit und $\omega$ die vorhandene Fläche, so ist $N = \omega\mathfrak{B} = \omega\cdot\mu\mathfrak{H}$. Es ist dann $\frac{dN}{dt} = \frac{d\omega\mathfrak{B}}{dt} = \frac{d\omega\mu\mathfrak{H}}{dt}$. Die in einem Leiter dadurch hervorgebrachte elektromotorische Kraft E ist dann $E = -\frac{d\omega\mu\mathfrak{H}}{dt}$, und wenn $\omega$ und $\mu$ von der Zeit unabhängig sind, so ist $E = -\frac{\omega\mu d\mathfrak{H}}{dt}$. Es ist also die in einer geschlossenen Kurve induzierte elektromotorische Kraft der negativen Aenderungsgeschwindigkeit $\left(-\frac{dN}{dt}\right)$ der von der Kurve umschlossenen magnetischen Kraftlinienzahl gleich. Bezeichnet man die in einer die Fläche $\omega$ umschliessenden Linie induzierte elektrische Energie als das Linienintegral von $\mathfrak{E}$, also durch $\underset{\omega}{L}\mathfrak{E}$, so ist: $\omega\mu\frac{d\mathfrak{H}}{dt} = -\underset{\omega}{L}\mathfrak{E}$ (B.

Das ist die zweite Hauptgleichung der elektromagnetischen Kraft.

Bevor nun an die weitere Ableitung der Maxwell-Hertz'schen Formeln gegangen werden kann, ist es unbedingt nötig, von der Bedeutung des Linienintegrals im Kraftfelde eine klare Vorstellung zu gewinnen, was durch passend gewählte Bilder leicht zu erreichen ist.

Das Kraftfeld sei zunächst ein homogenes. Zum Vergleich soll ein Fluss dienen, dessen Wasser überall mit gleicher Geschwindigkeit gradlinig dahinfliesst. Fährt nun eine Kahn von einem Punkte $P_0$ in beliebigem Bogen nach einem weiter stromabwärts gelegenen Punkte $P_1$ und von hier aus auf beliebigem Wege wieder zurück nach $P_1$, so ist die Energie, welche bei der Fahrt durch die Strömung gewonnen wurde, gleich Null, indem die bei der Fahrt stromabwärts gewonnene Kraft genau wieder zugesetzt werden muss bei der Rückfahrt gegen die Strömung. Es wird der Gesamteffekt derselbe sein, als sei die Fahrt auf völlig ruhigem Wasser gemacht. Die Bahn der Fahrt umschliesst eine beliebige Fläche $\omega$. Die Strömuug repräsentiert eine Vektorgrösse $\mathfrak{B}$. Das Wegelement sei ds. Das Linienintegral $\underset{\omega}{L}$ längs einer geschlossenen Kurve der Energie im homogenen Kraftfeld ist also der Null gleich

$$\underset{\omega}{L}V = \int_{P_0}^{P_1}\mathfrak{B}\cdot ds = 0;$$

$\mathfrak{B}\cdot ds$ ist hier ein Vektorprodukt, wobei die eine Grösse mit der Projektion der andern auf sie multipliziert wird.

Ganz andere Verhältnisse bietet ein Kraftfeld, in welchem die Energie des Vektors räumliche Differenzen zeigt. Der Vergleich wird hier gegeben durch einen Fluss, dessen Strömung in demselben Querschnitt an den einzelnen Stellen eine verschiedene Geschwindigkeit zeigt, was mit Notwendigkeit zu Wirbelbildungen führt. Wird jetzt wieder die Fahrt von dem Punkte $P_0$ stromabwärts nach dem Punkt $P_1$ und zurück gemacht, so ist der Weg nicht

mehr gleichgiltig. Durch geschickte Benutzung des in der Fahrtrichtung fallenden Teiles der Wirbelbewegung kann bei der ganzen Fahrt-Energie durch die Strömung gewonnen werden, im umgekehrten Falle aber auch mehr Energie verbraucht werden, als wenn die Tour bei völlig ruhigem Wasser gemacht wäre. Den wirbelnden Anteil eines Vektors bezeichnet Maxwell mit dem Zeichen »curl« (deutsch: Locke, Quirl). Im ersten der betrachteten Fälle ist curl $\mathfrak{V} = 0$.

Während bisher der Weg an der Oberfläche eines Flusses betrachtet wurde, ist der Vollstandigkeit wegen auch noch die Bahn zu betrachten, wie sie etwa ein Fisch beschreibt, der von einem Punkte $P_0$ auf dem Grunde des entsprechend tiefen Stromes nach einem stromabwärts nahe der Oberfläche gelegenen $P_1$ und zurück in einer geschlossenen Kurve schwimmt. Wechselt die Geschwindigkeit von der Oberfläche zur Tiefe nicht, so kann man sich dadurch helfen, dass man die Bahn auf der Oberfläche projiziert und als auf dieser zurückgelegt annimmt. Andernfalls muss noch eine Projektion auf Seitenwand dazukommen.

In ganz ähnlicher Weise wird nun bei der Ableitung der Maxwell-Hertz'schen Gleichungen verfahren. Man zerlegt den Vektor $\mathfrak{V}$ in seine drei Komponenten nach den Koordinatenachsen $\mathfrak{V}_x$, $\mathfrak{V}_y$ $\mathfrak{V}_z$. Sodann projiziert man die Fläche $\omega$ langs deren Peripherie die Energie gemessen werden soll, auf die drei Ebenen xy, yz und zx und bestimmt den Wert der Energiekomponenten für jede derselben; durch Addition ergiebt sich die Gesamtenergie.

Als Koordinatensystem sei ein rechtswendiges gewählt. Die unendlich kleine Fläche w sei ein Rechteck, ebenso ihre Projektion auf die zy Ebene, die hier ausführlicher betrachtet werden soll. Die durch den Vektor bestimmte positive Richtung der Koordinatenachsen ist durch stärkere Pfeile in der beigefügten Figur gekennzeichnet. Die Pfeile geben ausserdem die Richtung an, in welcher die Fläche umfahren wird. Für den Punkt p in der Mitte sei der Wert des Vektors in $V_z$ und $V_y$. Dann ist für die um die Entfernung $\frac{dy}{2}$

$$-\left(\mathfrak{V}y + \frac{d\mathfrak{V}y}{dz} \cdot \frac{dz}{2}\right)$$

$$+\left(\mathfrak{V}z + \frac{d\mathfrak{V}z}{dy} \cdot \frac{dy}{2}\right) \qquad \begin{array}{|ccc|} & dy & \\ dz & \cdot\, P & dz \\ & dy & \end{array} \qquad -\left(\mathfrak{V}z - \frac{d\mathfrak{V}z}{dy} \cdot \frac{dy}{2}\right)$$

$$+\left(\mathfrak{V}y - \frac{d\mathfrak{V}y}{dz} \cdot \frac{dz}{2}\right)$$

davon nach links entlegene Strecke dz der Wert des Vektors in Richtung der z-Achse $\mathfrak{V}_z$ vermehrt um den Zuwachs, welchen $\mathfrak{V}_z$ erleidet bei der Entfernung von P um die Strecke $\frac{dy}{2}$ in der Richtung der positiven y-Achse, also um $\frac{d\mathfrak{V}_z}{dy} \cdot \frac{dy}{2}$. Der Wert des Vektors $\mathfrak{V}_z$ für dz ist also

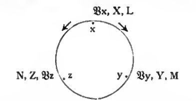
$$+\left(\mathfrak{V}_z + \frac{d\mathfrak{V}_z}{dy} \cdot \frac{dy}{2}\right) dz.$$

Ebenso erhält man die Werte des Vektors V für dz rechts von P und die beiden Werte des Vektors $V_y$ für die beiden anderen Längsseiten des Rechtecks. Dies ergiebt folgende Summe:

$$-\left(\mathfrak{V}_y + \frac{d\mathfrak{V}_y}{dz} : \frac{dz}{2}\right) dy - \left(\mathfrak{V}_z - \frac{d\mathfrak{V}_z}{dy} \cdot \frac{dy}{2}\right) dz + \left(\mathfrak{V}_y - \frac{d\mathfrak{V}_y}{dz} \cdot \frac{dz}{2}\right) dy + \left(\mathfrak{V}_z + \frac{d\mathfrak{V}_z}{dz} \cdot \frac{dy}{2}\right) dz$$

$$= \left(\frac{d\mathfrak{V}_z}{dy} - \frac{d\mathfrak{V}_y}{dz}\right) dy \cdot dz.$$

Für die Bildung der anderen Projektionen leistet das abgebildete Schema gute Dienste.




Man geht z. B., um die zur x-Achse senkrechte Projektion zu erhalten, zuerst gegen, dann in der Richtung des Uhrzeigers, bildet die betreffenden partiellen Differentialquotienten, subtrahiert sie und multipliziert mit der Fläche dz·dy. Auf dieselbe Weise bildet man auch die übrigen Werte und erhält so noch: $\left(\frac{d\mathfrak{B}_x}{dz} - \frac{d\mathfrak{B}_z}{dy}\right) \cdot dx \cdot dy$ sowie $\left(\frac{d\mathfrak{B}_y}{dx} - \frac{d\mathfrak{B}_x}{dy}\right) dx \cdot dy$. Setzt man statt der Komponenten des Vektors $\mathfrak{B}$ die Komponenten der elektrischen bezw. magnetischen Intensität also X, Y, Z und L, M, N ein, so erhält man für die magnetische Energie:

$$L_{\omega}\mathfrak{H} \text{ für } x: \left(\frac{dN}{dy} - \frac{dM}{dz}\right) \cdot dz \cdot dy$$

$$\text{für } y: \left(\frac{dL}{dz} - \frac{dN}{dx}\right) dx \cdot dz$$

$$\text{für } z: \left(\frac{dM}{dx} - \frac{dL}{dy}\right) dy \cdot dx$$

$$L_{\omega}\mathfrak{E} \text{ für } x: \left(\frac{dZ}{dy} - \frac{dY}{dz}\right) dz \cdot dy$$

$$\text{für } y: \left(\frac{dX}{dz} - \frac{dZ}{dx}\right) dx \cdot dz$$

$$\text{für } z: \left(\frac{dY}{dx} - \frac{dX}{dy}\right) dy \cdot dx$$

Die erste Hauptgleichung A) hatte gelautet:

$$L_{\omega} \cdot \mathfrak{H} = 4\pi\omega \left(\lambda\mathfrak{E} + \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{d\mathfrak{E}}{dt}\right).$$

In diese setzt man für $\mathfrak{E}$ der Reihe nach seine Komponenten X, Y und Z ein für $\omega$ die entsprechenden Projektionen dz · dy, dx dz und dy dx und ebenso für $L_{\omega}\mathfrak{H}$ die entsprechenden Werte aus obigen Gleichungen. Hierdurch erhält man die weiteren Maxwell-Hertz'schen Gleichungen

$$4\pi\, dz\, dy \left(\lambda X + \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \frac{dX}{dt}\right) = \left(\frac{dN}{dy} - \frac{dM}{dz}\right) \cdot dz\, dy$$

$$4\pi\, dx\, dz \left(\lambda Y + \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \frac{dY}{dt}\right) = \left(\frac{dL}{dz} - \frac{dN}{dx}\right) \cdot dx\, dz$$

$$4\pi\, dy\, dx \left(\lambda Z + \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \frac{dZ}{dt}\right) = \left(\frac{dM}{dx} - \frac{dL}{dy}\right) \cdot dx\, dy$$

Die Flächenelemente dz · dy etc. heben sich fort. Durch einfache Umformung erhält man dann

$$\varepsilon \frac{dX}{dt} = \frac{dN}{dy} - \frac{dM}{dz} - 4\pi\lambda X$$

$$\varepsilon \frac{dY}{dt} = \frac{dL}{dy} - \frac{dN}{dx} - 4\pi\lambda Y$$

$$\varepsilon \frac{dZ}{dt} = \frac{dM}{dx} - \frac{dL}{dy} - 4\pi\lambda X$$

Ist die Leitfähigkeit verschwindend klein, kann also $\lambda = 0$ gesetzt werden, so fällt der Ausdruck, welcher es als Faktor enthält, fort. Die Formeln gelten dann für isotrope Nichtleiter.

Wenn $\varepsilon = 1$ wird also im Vakuum, so fällt es als Faktor fort.

Die Gleichungen werden im erstern Falle

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon \frac{dX}{dt} &= \frac{dN}{dy} - \frac{dM}{dz} \\ \varepsilon \frac{dY}{dt} &= \frac{dL}{dz} - \frac{dN}{dx} \\ \varepsilon \frac{dZ}{dt} &= \frac{dM}{dx} - \frac{dL}{dy} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3a$$

im zweiten Falle (Vakuum):

$$\left.\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= \frac{dN}{dy} - \frac{dM}{dz} \\ \frac{dY}{dt} &= \frac{dL}{dz} - \frac{dN}{dx} \\ \frac{dZ}{dt} &= \frac{dM}{dx} - \frac{dL}{dy} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3b$$

In analoger Weise erhalt man aus der zweiten Hauptgleichung B), welche lautet $\omega \cdot \mu \frac{d\mathfrak{H}}{dt} = - L_{\omega}\mathfrak{E}$ durch Einsetzen der Werte für die Projektionen von $\omega$ und des Komponenten von $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{E}$

$$\left.\begin{aligned} \mu \frac{dL}{dt} &= -\left(\frac{dZ}{dy} - \frac{dY}{dz}\right) \\ \mu \frac{dM}{dt} &= -\left(\frac{dX}{dz} - \frac{dZ}{dx}\right) \\ \mu \frac{dN}{dt} &= -\left(\frac{dY}{dx} - \frac{dX}{dy}\right) \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 4$$

Für die Luft oder das Vakuum, wo $\mu = 1$ ist, erhalt man

$$\left.\begin{aligned}\frac{dL}{dt} &= -\left(\frac{dZ}{dy}-\frac{dY}{dz}\right)\\ \frac{dM}{dt} &= -\left(\frac{dX}{dz}-\frac{dZ}{dx}\right)\\ \frac{dN}{dt} &= -\left(\frac{dY}{dx}-\frac{dX}{dy}\right)\end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 4a$$

Bezeichnet man $\frac{d\mathfrak{H}}{dt}$ als die Schwellung (Beschleunigung) der magnetischen Kraft und $\frac{d\mathfrak{E}}{dt}$ als diejenige der elektrischen Kraft, so lassen sich die Formeln zusammenfassen in den Ausdruck $-\mu \cdot \frac{d\mathfrak{H}}{dt} = \text{curl}\,\mathfrak{E}$ und $\varepsilon \cdot \frac{d\mathfrak{E}}{dt} = \text{curl}\,\mathfrak{H}$ oder Schwellung $\mathfrak{E} = \text{curl}\,\mathfrak{H}$ und Schwellung $\mathfrak{H} = -\,\text{curl}\,\mathfrak{E}$, respektive Beschleunigung $\mathfrak{E}$ bezw. $\mathfrak{H}$.

Von den weitern Gleichungen, die sich unschwer aus den entwickelten Grundformeln ableiten, worüber das Genauere in den citierten Werken enthalten ist, interessieren nur noch die auf die ponderomotorischen Kräfte bezüglichen.

Dieselben lauten bei Hertz und bei Maxwell

$$X_x = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{4\pi}\left(-X^2+Y^2+Z^2\right)$$

$$Y_y = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{4\pi}\left(X^2-Y^2+Z^2\right)$$

$$Z_z = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{4\pi}\left(X^2+Y^2-Z^2\right)$$

$$X_y = -\frac{\varepsilon}{4\pi}XY;\; X_z = -\frac{\varepsilon}{4\pi}ZX;$$

$$Y_z = -\frac{\varepsilon}{4\pi}Y \cdot Z.$$

$X_x$, $X_y$, $X_z$ sind hier nach der üblichen Bezeichnung (Kirchhoff, l. c.) die Druckkomponenten, welche die Masse des Elementes $d\tau$ auf eine Schnittfläche senkrecht zur x-Achse ausübt. Es ist $X_y = Y_x$ etc. Der Begriff der Ladungen verschwindet damit völlig aus der Theorie.

Es ist das unsterbliche Verdienst Maxwell's, auf rein mathematischem Wege gezeigt zu haben, dass die Fernkräfte durch Druckkräfte ersetzt werden können. Das Resultat lässt sich wie folgt formulieren:

Man kann die Wirkung der natürlichen Fernkräfte (welche ein Potential haben und der Laplace-Poisson'schen Gleichung entsprechen) von Substanz auf Substanz stets ersetzen durch Druckkräfte, welche in dem Mittel zwischen den Substanzen vorhanden sind. Die Druckkräfte sind durch die Differentialquotienten des Potentials der Massenkräfte bestimmt.

Diese Druckkräfte im Zwischenmittel bestehen in einer Spannung längs den Kraftlinien und einem Druck quer zu den Kraftlinien. Spannung und Druck sind einander gleich und $\frac{1}{8\pi\varkappa}R'^2$, woselbst R' die Kraftwirkung der angreifenden Substanz an der betreffenden Stelle ist.

Auf die mathematische Ableitung werde ich im Anschluss an die vorzügliche Darstellung von Weinstein noch näher eingehen.

Diese mathemsche Uatiebereinstimmung ist kein Zufall, sondern weist mit Notwendigkeit darauf hin, dass man die Fernkräfte auch theoretisch und mechanisch auf Druckkräfte zurückzuführen hat.

Es ist nun die weitere Frage zu erörtern, warum im Elektrolyten nur ganz bestimmte Bestandteile diesen Druck- bezw. Zugkräften Folge leisten. Es hängt dies ab einmal von der Art der einwirkenden Kraft und sodann von den Zusammenhängen, welche zwischen den materiellen Teilchen des Systems, auf welches sie einwirkt, bestehen. Kennt man beide Faktoren, so ergiebt alles weitere sich aus den Gesetzen der analytischen Mechanik.

Was zunächst die elektrische Kraft anlangt, so muss die Annahme von Fernkräften als widerlegt gelten. Es ist vielmehr der Zustand in jedem Raumelement des Kraftfeldes eindeutig durch den Zustand der Nachbarelemente bestimmt. Die elektrische Energie kann daher nur als eine Bewegung und zwar als eine cyklische, wie schon erwähnt, angesehen werden.

Für diese Art von Bewegung hat Helmholtz den treffenden Namen »verborgene Bewegung« eingeführt. Es hält in der That schwer, an einem rasch sich drehenden Körper, z. B. einem Kreisel, die Bewegung wahrzunehmen. Aber auch nach anderen Richtungen entspricht diese Bewegung der gegebenen Bezeichnung. Sie ist nicht direkt mitteilbar wie die Energie der fortschreitenden Bewegung und gestattet demnach die quantitative Ansammlung kinetischer Energie. Es ist daher auch die innere Energie der Moleküle solche verborgene Bewegung, die nur unter besonderen Umständen als latente Wärme, Schmelzwärme ihr Dasein verrät. Die Differenzen der spezifischen Wärme beruhen dann darauf, dass von der fortschreitenden Molekular-Bewegung mitgeteilter Wärme ein mehr oder weniger grosser Bruchteil

in verborgene Bewegung übergeht. Auch bei den chemischen Prozessen kommt solche verborgene Bewegung zum Vorschein und verursacht die Wärmetönung. Da nun die letztere mehr oder weniger vollständig in elektrische Energie übergehen kann, so folgt, dass sie eben nichts anderes ist, als diese. Wenn sie unter gewöhnlichen Umständen nicht als solche auftritt, so beruht dies darauf, dass sie dann nicht in geordneter Form erscheint, die Bewegung vielmehr dem Gewimmel in einem Ameisenhaufen gleicht und daher nur in der Form von Wärme erscheint. Die Energie wird verwüstet, wie Maxwell den Uebergang in diese ungeordnete Form bezeichnet.

Was nun den zweiten Punkt, die Art der Zusammenhänge anlangt, so lassen sich dieselben stets durch lineare Differentialgleichungen erster Ordnung ausdrücken. Es beruht dies auf ihrer Stetigkeit. Die Natur kennt keine Unstetigkeit (natura non facit saltus). Wo scheinbar eine Unstetigkeit auftritt, lässt sie sich stets durch Zurückgehen auf entsprechend kleine Raum- und Zeitelemente eliminieren (Hertz, Mechanik). Was die Zahl der Zusammenhänge zwischen den materiellen Teilchen anlangt, so wechselt sie sehr, je nach den betrachteten Systemen, deren einziges Unterscheidungsmerkmal ja die Art und Zahl der Zusammenhänge bildet. Betrachtet man z. B. eine Maschine, so bestimmen die einzelnen Teile einander derart, dass mit einer bestimmten Bewegung von einem derselben die aller andern eindeutig bestimmt ist. Sie haben nur eine Freiheit der Bewegung. Freilich findet man schon an einer Maschine meist Vorrichtungen, wodurch durch äussere Eingriffe einzelne Teile ausgerückt und dem Zusammenhang entzogen oder ihre Bewegungen modifiziert werden können. Bei den natürlichen Systemen bestehen nun immer nur teilweise Zusammenhänge. Wäre die Anzahl der Teilchen n und diese durch N-Gleichungen verknüpft, so dass $n = N$ ist, so ist die Bewegungsfreiheit o. Für $N = n - 1$ ist das Verhältnis wie bei einer Maschine, d. h. die Bewegung eines Teiles bestimmt die der übrigen. Für gewöhnlich ist $n = N + x$, wo x einen für die einzelnen Systeme verschiedenen Wert hat. Die Bewegung der Teilchen ist nur teilweise von einander abhängig, teilweise aber unbestimmt und frei, durch eine einwirkende Kraft werden daher die materiellen Teilchen in ungleicher Weise beeinflusst, was von der Freiheit ihrer Bewegung in der Richtung der Kraftwirkung abhängt. Ein in einem Cylinder beweglicher Kolben z. B. besitzt nur eine Freiheit der Bewegung, nämlich in Richtung der Achse, für eine Kraftwirkung in einer anderen Richtung ist er nur beschränkt oder garnicht beweglich.

Für die in materiellen Systemen unter Einwirkung einer Kraft stattfindende Bewegung ist massgebend das Hamilton'sche Prinzip. Es lautet:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} (T + U)\, dt = 0.$$

Hierin bezeichnet T die lebendige Kraft und U eine Kräftefunktion (Potential), der bereits geleisteten Arbeit entsprechend.

Bezeichnet man die Arbeit, welche das System ursprünglich zu leisten vermochte, also seine potentielle Energie oder »Spannkraft« (Helmholtz) mit K und die noch vorhandene Spannkraft mit S, so ist $S = K - U$ und $U = K - S$. Da nun K als Konstante hier nicht in Betracht kommt, so geht obige Formel über in:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} (T - S)\, dt = 0.$$

Dieser Ausdruck sagt, in Worten ausgedrückt: »Ein System bewegt sich so, als sei ihm die Aufgabe gestellt, gegebene Lagen (seiner Teilchen) in gegebener Zeit zu erreichen, und zwar in solcher Weise, dass die Differenz zwischen potentieller Energie (Spannkraft) und kinetischer im Mittel über die ganze Zeit so klein ausfällt wie möglich.« (Hertz.)

Es spielen daher in der Mechanik die Begriffe der Maxima und Minima, welche ihr einen gewissen teleologischen Anstrich verleihen, von jeher eine grosse Rolle. Also der Ausdruck, der Verlust an lebendiger Kraft ist ein Minimum, oder die geleistete Arbeit, welche geschwindigkeitsbestimmend ist, ist ein Maximum. Eine Kettenlinie hat nur deshalb den tiefsten Schwerpunkt, weil nur dann der Fall weiterer Kettenglieder ausgeschlossen ist. Die Oberfläche einer Flüssigkeit ist ein Minimum, weil stabiles Gleichgewicht nur herrscht, wenn die Molekularkräfte sie nicht weiter verkleinern können. Das Licht bewegt sich bei der Brechung auf einer kürzesten Strecke in kürzester Zeit. J. Petzold sagt hierüber (in der Abhandlung: »Maxima, Minima und Oekonomie«): Bei allen Bewegungen lassen sich also die wirklich genommenen Wege immer als ausgezeichnete Fälle unter unendlich vielen denkbaren auffassen. Analytisch heisst das nichts anderes, als es

müssen sich immer Ausdrücke finden lassen, welche dann, wenn ihre Variation gleich Null gesetzt wird, die Differentialgleichungen der Bewegung liefern, denn die Variation verschwindet ja nur, wenn das Integral einen einzigartigen Wert annimmt.« Die Naturvorgänge sind somit eindeutig bestimmte, wofür die aufgestellten Formeln der analytische Ausdruck sind.

Das hier zur Anwendung gelangende Prinzip der kleinsten Wirkung (bezw. Hamilton's Prinzip) ist demnach von solcher universellen Bedeutung, dass es z. B. von Weinstein den Hauptprinzipien der Physik, welche sind: das Prinzip der Erhaltung der Masse, der Erhaltung der Energie und der Stetigkeit, als viertes gleichberechtigt zur Seite gestellt wird und zwar mit vollem Rechte. Die Schwierigkeit liegt nur darin, anzugeben, was in jedem Falle »Wirkung« ist.

Zweifellos wird dieses Prinzip für die Zukunft in der Naturwissenschaft noch Erfolge zeitigen, die den aus dem Prinzip von der Erhaltung der Energie gewonnenen keineswegs nachstehen.

Die Natur widerstrebt der Aenderung eines bestehenden Zustandes, es sei denn, dass ein sozusagen noch natürlicherer Zustand entsteht. Jede andere Aenderung geschieht nur unter Zwang unter möglichst geringer Aenderung der natürlichen Verhältnisse und Tendenz zur Rückkehr in solche.

Die eben angeführten Gesetze sind es also, welche auch die Bewegung und Abscheidung der Ionen bei der Elektrolyse regeln. Es ergiebt sich daraus, dass die Abscheidung der Ionen, speziell der Metalle, unter Berücksichtigung von Richtung, Sinn und Grösse des einwirkenden Vektors der elektrischen Kraft bei dem gegebenen Energieverbrauch der einzig mögliche Vorgang ist. Jeder andere würde einen grösseren Arbeitsaufwand erfordern. Die Variation muss also verschwinden. Man ersieht sofort, dass der Energieverbrauch keineswegs o ist; zu dieser Absurdität führt nur die Theorie der freien geladenen Zonen. Umgekehrt wird dadurch wieder die Annahme bestätigt, dass die Gleichungen, welche die Zusammenhänge der einzelnen Teile des Elektrolyten ausdrücken, derart sind, dass unter Berücksichtigung von Richtung, Sinn und Grösse des Vektors der elektrischen Kraft den Metallatomen mehr weniger freie Beweglichkeit zugeschrieben werden muss.

Zu welchen wichtigen Konsequenzen dies führt, hinsichtlich des übrigen chemischen und physikalischen Verhaltens der Metalle, habe ich in der Schrift »Die Mechanik der Atome« (Verlag von M. Krayn, Berlin) ausführlich dargelegt, worauf ich hier verweisen muss.

Um nicht missverstanden zu werden, muss ich noch bemerken, dass die Abscheidung der Ionen bei der Elektrolyse nach dem Prinzip der kleinsten Wirkung deshalb mit dem geringsten Energieverbrauch verbunden ist, weil jede andere mögliche Zersetzung eine Verschwendung von Energie, d. h. einen Uebergang derselben in Wärme bedingt. Die Steigerung der Joule'schen Warme, die ihren extremsten Grad im elektrischer Lichtbogen erreicht, ist es also, welche möglichst vermieden wird. Die Verwüstung der elektrischen Energie, wie Maxwell ihren Uebergang in Wärme genannt hat, ist also ein Minimum bei der Elektrolyse, und hierin ist auch die kleinste Wirkung zu erblicken. In dieser Form lässt sich das Prinzip auf jeden Leiter anwenden.

(Fortsetzung folgt.)

---

## LEITUNGSWIDERSTAND BEZW. -VERMÖGEN VON METALLEN, LEGIERUNGEN UND GELÖSTEN ELEKTROLYTEN.

Von *Rudolf Mewes.* (Fortsetzung.)

Im Gegensatz zu Liebenow, der nach obigen Ausführungen die Wärmeentwicklung im Stromkreise bezw. den Stromwiderstand als eine Wirkung von thermoelektromotorischen Gegenkräften ansieht und darauf seine theoretischen Entwicklungen gründete, bin ich gerade umgekehrt von der Grundanschauung ausgegangen, dass die thermoelektromotorische Kraft durch die Verschiedenheit der Wärmeabsorption bezw. Wärmeleitungsfähigkeit in den die Thermosäule bildenden Metallen bedingt wird.

Anlass zu dieser Auffassung hat die von mir angenommene Ueberzeugung gegeben, dass der elektrische Strom nichts anderes als ein Aufsaugen und Wiederaustrahlen der

elektrischen Aetherschwingungen von Schicht zu Schicht der Leiter sei und dass demnach das Leitungsvermögen bezw. der Leitungswiderstand durch die Sellmeier'sche Absorptionstheorie sich gesetzmässig erklären lassen müsse. Bestärkt wurde ich in dieser Ansicht in hohem Masse dadurch, dass die Differentialgleichungen für das elektrische Leitungsvermögen mit denjenigen für die Wärmeleitung vollständig übereinstimmen und die spezifischen Werte des Leitungsvermögens für Wärme und Elektrizität nach den genauesten Beobachtungen völlig parallel laufen.

Es ist nämlich die Differentialgleichung für die durch lineare Leiter strömende Elektrizität

$$i = -kq\frac{dV}{dx} \qquad 9)$$

worin k die Leitungsfähigkeit, d. h. den umgekehrten Wert des Leitungswiderstandes, q den Querschnitt des Leiters und V den Wert der Potentialfunktion an der im Abstande x von irgend einem Anfangspunkte gelegenen Stelle des Leiters bedeutet. Die Uebereinstimmung zwischen Elektrizitäts- und Wärmeleitung wird noch besonders durch folgende Ausführungen in Wüllner a. a. O. auf S. 599 und 600 nachgewiesen: »Denken wir uns nämlich einen hinreichend langen Draht mit dem Pole einer Batterie verbunden, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet ist, so muss auch in diesem Draht ein konstanter, aber in verschiedenen Abständen von dem Pole der Batterie verschieden starker Strom vorhanden sein. Durch die Verbindung mit dem Pole der Batterie fliesst Elektrizität auf den Draht, und wenn von dem Drahte gar kein Verlust von Elektrizität stattfände, so würde die Potentialfunktion überall bald denselben Wert erhalten wie an dem Pole; nun findet aber an allen Stellen von der Oberfläche des Drahtes ein Verlust der Elektrizität nach aussen statt, deshalb kann die Potentialfunktion nicht überall denselben Wert annehmen, sondern es tritt ein stationärer Zustand ein, der dann erreicht ist, wenn in gleichen Zeiten an irgend ein Flächenstück des Drahtes von der Batterie her ebensoviel Elektrizität hinströmt, als nach aussen durch Zerstreuung und Ableitung verloren geht. Das Verhalten eines solchen Drahtes gegen die Elektrizität ist ganz dasselbe wie das eines an freier Luft erwärmten Stabes gegen die Wärme; gerade wie bei letzterem ein stationärer Zustand eintritt, wenn jede Stelle des Stabes soviel Wärme empfängt, als sie abgiebt, so tritt hier ein stationärer Potentialzustand auf, wenn jede Stelle des Drahtes in gleichen Zeiten ebensoviel Elektrizität enthält, wie sie abgiebt. Ja, wir können, um die Ströme an den verschiedenen Stellen des Drahtes zu erhalten, einfach die Gleichung der Wärmeleitung in einem Stabe anwenden, indem wir für die in die letztere eingehende Temperatur einfach die elektrische Potentialfunktion einsetzen. Denn ebenso wie der Wärmestrom der Temperaturdifferenz der benachbarten Schichten, ist der elektrische Strom der Potentialdifferenz proportional, und ebenso wie die Wärmeabgabe nach aussen der Temperatur des Stabes an der betrachteten Stelle, vorausgesetzt, dass die Temperatur der Umgebung gleich Null ist, so ist der Elektrizitätsverlust an einer Stelle des Drahtes dem dort vorhandenen Werte der elektrischen Potentialfunktion proportional.«

Aus Gleichung 9 folgt

$$i = -kq\frac{dV}{dx}$$

$$i_1 = -kq\frac{dV^1}{dx} \qquad 10)$$

folglich

$$i - i_1 = -kq\left(\frac{dV}{dx} - \frac{dV^1}{dx}\right) = kq\frac{d^2V}{dx},$$

wenn wir $dV^1 = dV + d^2V$ setzen.

Nach Eintritt des stationären Zustandes muss diese Elektrizitätsmenge nach aussen aus der Seitenfläche des Drahtes abfliessen. Ist h jene Elektrizitätsmenge, welche aus der Flächeneinheit der Oberfläche des Drahtes nach aussen abfliesst, wenn die Potentialfunktion dort den Wert 1 hat, so ist die auf der Länge dx, wo der Wert der Potentialfunktion V ist, nach aussen abfliessende Menge

$$hpVdx = kq\frac{d^2V}{dx} \text{ oder } \frac{d^2V}{dx^2} - \frac{hp}{kq}V \qquad 11)$$

worin p der Umfang des Drahtes ist. Durch Integration erhält man

$$V = A\cdot e^{\sqrt{\frac{hp}{kq}}\cdot x} + B\cdot e^{-\sqrt{\frac{hp}{kq}}\cdot x} \qquad 12)$$

und sonach

$$i = -kq\frac{dV}{dx} = -kq\sqrt{\frac{hp}{kp}}\left(A\cdot e^{\sqrt{\frac{hp}{kq}}\cdot x} - B\cdot e^{-\sqrt{\frac{hp}{kq}}\cdot x}\right) \qquad 13)$$

Hat der Draht eine solche Länge, dass an seinem Ende die Potentialfunktion gleich Null wird, ohne dass der Draht abgeleitet ist, so wird A = o, B = E, wenn B die

elektromotorische Kraft für $x = 0$ ist, somit

$$i = \sqrt{hpkq} \cdot E \cdot e^{-\sqrt{\frac{hp}{kq}} \cdot x} \qquad 14)$$

Diese Gleichung stimmt der Form nach mit den Strahlungsformeln für Licht, Elektrizität und Wärme überein.

Bei meinen Untersuchungen kann es sich diesen bereits feststehenden Resultaten gegenüber nicht etwa um eine mathematische Theorie der Wärme- und Elektrizitätsleitung handeln, sondern nur um die Begründung der den vorhandenen Theorien zu Grunde liegenden Annahmen durch die Sellmeier'sche Absorptionstheorie. Die Grundannahmen, welche zur Entwicklung einer mathematischen Theorie der Wärmebewegung in festen Körpern notwendig und hinreichend sind, sind die beiden folgenden Hypothesen: Erstens findet bei den festen Körpern eine unmittelbare Wirkung der Wärme nur in unbeschränkt kleiner Entfernung statt, sei es nun, dass sie für weitere Entfernungen wirklich aufhört oder nur wegen ihrer Kleinheit sich den Sinnen entzieht; zweitens ist die Wirkung zwischen zwei unbeschränkt nahen Teilen dem Unterschiede der Wärmemenge oder der Temperatur proportional, und zwar erfolgt dieselbe als eine ausgleichende so, dass der wärmere Teil an den weniger warmen etwas abgiebt. Auf diese beiden Voraussetzungen kommt jede Lehre von der Wärmebewegung schliesslich zurück, mag man die Wärme als einen Stoff ansehen oder, wie die Analogie anderer physikalischer Erscheinungen fordert, als lebendige Kraft, hervorgebracht durch die wellenförmige Bewegung des Aethers.

Diese letztere Anschauung ist berechtigt, sobald sich nachweisen lässt, dass bei den festen Körpern die Absorption der Strahlen in der Weise erfolgt, dass dieselben bereits durch Schichten vollständig absorbiert werden, welche die Dicke der Atomschichten nicht zu weit übertreffen; denn dann wird das Quadrat der körperlichen Schichtdicke verschwindend klein werden und damit der Bedingung genügt, welche nach der Theorie die Dicke der Atomschichten oder das Bereich der unmittelbaren Wärmewirkung im Körper erfüllen muss. Dieser Nachweis lässt sich nach der elementaren Physik des Aethers auf folgende, ziemlich einfache Weise führen.

Nach der Sellmeier'schen Absorptionstheorie ist die Intensität der absorbierten Strahlen

$$J = (n^2 - 1) \cdot \frac{2\pi^2}{\tau^2} \cdot m'(a')^2 \qquad (15$$

Bezeichnet man die Intensität der wirklich in die Schicht eingedrungenen Strahlen mit $J_0$ und bewirkt durch Verdichtung oder Verdünnung, dass $J = 0{,}9\, J_0$ wird, so ist

$$J = 0{,}9\, J_0 = (n^2 - 1) \cdot \frac{2\pi^2}{\tau^2} \cdot m'(a')^2 \qquad 16)$$

Die absorbierte Strahlenmenge kann man jedoch noch auf andere Weise erhalten, indem man den sogenannten Schwächungskoeffizienten bestimmt, d. h. den Bruchteil der eingetretenen Strahlen, welcher in einer Schicht von der Dicke 1 zurückgehalten wird. Wenn der Schwächungskoeffizient a ist, so wird nach Kirchhoff's Anschauung über das Wesen der Absorption — das gleiche Resultat ergiebt sich aus dem aufsummenden Arbeiten der Naturkräfte — die Intensität J nach Durchstrahlung einer Schicht von h mm gleich $J_0 a^h$ sein. Nennt man nun die Dicke der Schicht, in welcher die Intensität der Strahlen auf 0,1 geschwächt wird, $\frac{1}{\alpha}$, so ist ferner

$$0{,}1\, J_0 = J_0\, a^{\frac{1}{\alpha}}, \quad 10^{-1} = 1^{\frac{1}{\alpha}}, \quad 10^{-\alpha} = a \qquad 17)$$

oder

$$J^1 = J_0 \cdot 10^{-\alpha h} = J_0 \cdot e^{-m\alpha h}, \qquad 18)$$

wenn hierin e die Basis des natürlichen Logarithmensystems und m der natürliche Logarithmus von 10 ist. Da $J^1$ die durchgelassene Strahlenmenge bedeutet, so erhält man die zurückgehaltene dadurch, dass man $J^1$ von $J_0$ subtrahiert. Demnach ist

$$J = J_0 - J^1 = J_0 - J_0\, e^{-m\alpha h} = J_0 (1 - e^{-m\alpha h}) \qquad (19$$

Nun ist aber

$$e^{-m\alpha h} = 1 - m\alpha h + \frac{m^2\alpha^2h^2}{1 \cdot 2} - \frac{m^3\alpha^3h^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \frac{m^4\alpha^4b^4}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} \mp \qquad 20)$$

folglich ist

$$J = J_0 \left(m\alpha h - \frac{m^2\alpha^2h^2}{1 \cdot 2} + \frac{m^3\alpha^3h^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \ldots\right) \qquad 21)$$

oder, da man h so klein wählen kann, wie man will,

$$J = J_0\, m\alpha h = (n^2 - 1) \cdot \frac{2\pi^2}{\tau^2} \cdot m'(a')^2 \qquad 22)$$

Für einen zweiten Körper erhält man für gleiche Werte von $J_0$ und h

$$J_0\, m\, \alpha_1\, h = (n_1^2 - 1) \cdot \frac{2\pi^2}{\tau^2} \cdot m'(a') \qquad 23)$$

sodass durch Division folgt

$$n^2 - 1 : n_1^2 - 1 = \alpha : \alpha_1 \qquad 24)$$

d. h. die brechende Kraft eines Mittels ist der Grösse α, dem sogenannten Exstinktionskoeffizienten direkt proportional. Aus den

Beobachtungen von Roskoe und Bunsen sowie von Quincke folgt, wie ich a. a. O. berechnet habe, für den Exstinktionskoeffizienten $\alpha_1$ des Silbers $\alpha_1$ = rund 600, also die Schichtdicke $\frac{1}{\alpha_1} = 16 \cdot 10^{-4}$ mm, d. h. in einer Silberschicht von der Dicke $16 \cdot 10^{-4}$ mm wird die Intensität der Strahlen auf ein Zehntel geschwächt. Dieses mit der Sellmeier'schen Absorptionstheorie abgeleitete Resultat stimmt mit den von O. Wien (Ann. der Physik und Chemie N. F. 35, 1888, S. 48) und Zoth angestellten Versuchen über die Exstinktionskoeffizienten annähernd überein. In der nachfolgenden Tabelle, welche aus »Lichtelektrizitäts- und X-Strahlen« 2. Ausgabe, S. 88 u. 89 (Verlag von M. Krayn) entnommen ist, habe ich sämtliche mir bekannten Beobachtungen über die Exstinktionskoeffizienten der Aetherschwingungen des Lichtes, der Wärme und der X-Strahlen zusammengestellt.

| Stoffe | $\frac{1}{\alpha}$ ber. mm | $\frac{1}{\alpha}$ beob. Wien mm | $\frac{1}{\alpha}$ beob. Zoth $= D . 10^8 . 10^{-5}$ mm | $D = \frac{d}{d_1}$ beob. Zoth |
|---|---|---|---|---|
| Ag | $3 . 10^{-5}$ | $3 . 10^{-5}$ | — | — |
| Cu | $4 . 10^{-5}$ | ? | — | — |
| Au | $5 . 10^{-5}$ | $5 . 10^{-5}$ | $30 . 10^{-5}$ | 0,28 |
| Zn | $11 . 10^{-5}$ | $36 . 10^{-5}$ | $150 . 10^{-5}$ | — |
| Fe | $20 . 10^{-5}$ | ? | ? | — |
| Pt | $27 . 10^{-5}$ | ? | $27 . 10^{-5}$ | 0,25 |
| Pb | $37 . 10^{-5}$ | — | $31 . 10^{-5}$ | 0,29 |
| Cd | — | — | $97 . 10^{-5}$ | 0,9 |
| Sn | — | — | $108 . 10^{-5}$ | 1,0 |
| Doppelspat | — | — | $14 . 10^{-4}$ | 13 |
| Kupfersulfat | — | — | $16 . 10^{-4}$ | 15 |
| Glimmer (Kali-) | — | — | $16 . 10^{-4}$ | 15 |
| Steinsalz | — | — | $26 . 10^{-4}$ | 24 |
| Gips | — | — | $28 . 10^{-4}$ | 26 |
| Bergkrystall | — | — | $36 . 10^{-4}$ | 33 |
| Spiegelglas | — | — | $3 . 10^{-3}$ | 29 |
| Solinglas | — | — | $4 . 10^{-3}$ | 37 |
| Bein | — | — | $5 . 10^{-3}$ | 50 |
| Ebonit | — | — | $16 . 10^{-3}$ | 150 |
| Braunkohle | — | — | $24 . 10^{-3}$ | 220 |
| Wachs | — | — | $72 . 10^{-3}$ | 670 |
| Ahornholz | — | — | $86 . 10^{-3}$ | 800 |
| Korkholz | — | — | $265 . 10^{-3}$ | 2450 |
| Chlornatriumlösung (konz.) | — | — | $1,6 . 10^{-2}$ | 150 |
| Wasser (destill.) | — | — | $3,2 . 10^{-2}$ | 300 |
| Glycerin | — | — | $3.2 . 10^{-2}$ | 300 |
| Alkohol (Aethyl-, 95 %) | — | — | $6,4 . 10^{-2}$ | 600 |
| Luft | $3,7 . 10^{+2}$ | kleiner als $10^3$ mm | — | — |
| O | $4 . 10^{+2}$ | (n. Langley) | — | — |
| H | $7,8 . 10^{+2}$ | — | — | — |
| N | $5.3 . 10^{+2}$ | — | — | — |
| Cl | $1,4 . 10^{+2}$ | 1,67 (Roskoe und Bunsen) | — | — |

Hieraus ergiebt sich, dass die Körperschichten, welche die eindringende Schwingungsenergie vollständig absorbieren, ausserordentlich dünn sind und dass darum, da ja ihre Dicke bei Leitern kaum $10^{-8}$ mm übersteigt, die höheren Potenzen dieser Dicke im Verhältnis zur einfachen Dicke verschwindend klein sind. Hieraus folgt, dass die unmittelbare Wirkung der Strahlen im festen Körper thatsächlich nur in sehr kleiner Entfernung stattfindet und die bezügliche Annahme der mathematischen Theorie vollkommen berechtigt ist. Die zweite Annahme der Theorie, dass diese Wirkung z. B. der Wärme von Schicht zu Schicht der Temperaturdifferenz direkt proportional ist, ist eine Folge der für alle Aetherschwingungen als gültig nachgewiesenen Emissions- oder Strahlungsgesetze (Elementare Physik des Aethers, I. Teil, S. 7 bis 9). Die Erklärung der Leitung durch Absorption und Emission von Schicht zu Schicht steht demnach mit dem wirklichen Sachverhalt in Uebereinstimmung. Danach muss sich die Elektrizität oder Wärme durch Leitung um so schneller fortpflanzen, je grösser der Exstinktionskoeffizient der leitenden Substanz ist, das Leitungsvermögen muss demselben also direkt proportional sein, während für die Fortpflanzung der Aetherschwingungen durch Strahlung gerade das Umgekehrte stattfindet.

Bezeichnet man nun das Leitungsvermögen mit L bezw $L_1$ und die entsprechenden Exstinktionskoeffizienten mit $\alpha : \alpha_1$, so muss sich demnach verhalten

$$L : L_1 = \alpha : \alpha_1 \qquad 25)$$

es ist aber nach Gleichung 24

$$n^2 - 1 : n_1^2 - 1 = \alpha : \alpha_1;$$

folglich ist

$$L : L_1 = n^2 - 1 : n_1^2 - 1, \qquad 26)$$

d. h. das Leitungsvermögen ist der brechenden Kraft der Leiter direkt proportional, so dass man in allen den Fällen, in welchen die Beobachtung der Brechungsexponenten Schwierigkeiten bereitet, die letzteren aus dem Leitungsvermögen der Stoffe für Wärme bezw. Elektrizität ihrer relativen Grösse nach ermitteln kann. Die vorstehende Beziehung des Leitungsvermögens zur brechenden Kraft führt uns unmittelbar auf das im nächsten Abschnitt zu besprechende Gesetz der Veränderung des elektrischen Leitungsvermögens mit sich ändernder Temperatur.

(Fortsetzung folgt.)

## ÜBER DEN ERSATZ DES MONONATRIUMSULFITS DURCH DINATRIUMSULFIT IN CYANKALISCHEN MESSINGBÄDERN.

(Erwiderung an Herrn Dr. Wilhelm Pfanhauser jun.)

Von Dr. *Armin Fischer*, Wien.

In Heft 2 des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift hat Herr Dr. Pfanhauser es für angezeigt gehalten, sich in einer Art mit dem Inhalte meiner unter obigem Titel in Heft 11 des vorigen Jahrganges erschienenen Mitteilung zu beschäftigen, die mich zu energischer Abwehr nötigt.

Was den sehr dürftig gehaltenen »sachlichen« Teil der Erwiderung des Herrn Dr. Pfanhauser anbelangt, so scheint derselbe daran zu zweifeln, dass bei vollständiger Einwirkung von 14 Gramm $Na_2CO_3$ calc. auf 20 Gramme $NaHSO_3$ rund 24 Gramme $Na_2SO_3$ entstehen, und dass hierbei ca. 4 Gramme $Na_2CO_3$ überschüssig bleiben, die im weiteren Verlauf der Badherstellung noch auf $NH_4Cl$ einwirken können; eine Berechnung nach dem kleinen stöchiometrischen Einmaleins dürfte Herrn Dr. Pfanhauser von der Richtigkeit der Zahlen überzeugen. Herr Dr. Pfanhauser scheint die Versuche bezüglich der Wirkung des Mononatriumsulfits auf cyankalische Messingbäder, die ich Gelegenheit hatte, ihm anlässlich eines Besuches in meinem Laboratorium vorzuführen, doch nicht genügend nachgearbeitet zu haben, ebensowenig, wie die Angaben meiner Publikation in Heft 11 des vorigen Jahrganges, denn sonst hätte er die Richtigkeit der ihm demonstrierten Versuche bestätigt finden müssen, wie jedermann, der sich der kleinen Mühe einer Nachprüfung unterzieht. Herr Dr. Pfanhauser meinte damals, dass wohl die Beschaffenheit der Chemikalien die Ursache der Erscheinung wäre, und er hält diese Behauptung noch immer fest, denn er schreibt in seiner Erwiderung, es wäre zu vermuten, dass ich andere Präparate gewählt hätte, als »solche, wie sie Galvanotechniker verwenden«. Herrn Dr. Pfanhauser kann ich diesbezüglich beruhigen; ich habe zu den Versuchen, die ich in grosser Zahl und in mannigfacher Variation durchführte, Chemikalien der bewährten Fabrik für galvanotechnische Bedarfsartikel von Dr. G. Langbein & Co. und Präparate der Firma E. Merck verwendet.

Was die Mitteilung des Herrn Dr. Pfanhauser anbetrifft, die Firma J. Gasterstaedt, in welcher ich als Betriebsleiter thätig bin, hätte

ein nach dem Pfanhauser'schen Recept hergestelltes Messingbad seit langer Zeit in Verwendung und es hätte dasselbe bisher anstandslos funktioniert, so erlaube ich mir diesbezüglich zu bemerken, dass ein solches Bad von 2400 l vor etwa 2 Jahren aufgestellt wurde, dass dasselbe gleich im Anfang seiner Verwendung Mängel zeigte und insbesonders stark zum »Aufsteigen« geneigte Messingniederschläge lieferte; eine gleiche Erfahrung wurde auch in der Fachschule für Galvanotechnik des Gewerbeförderungsdienstes des k. k. Handelsministeriums in Wien gemacht, wie mir von den Fachlehrern dieser Anstalt wiederholt erklärt wurde.

Herr Dr. Pfanhauser führt auch in der Fussnote seiner Erwiderung das ausgezeichnete »Handbuch der Galvanostegie und Galvanoplastik« von Dr. H. Stockmeier in dem Sinne an, als ob der Verfasser die Badvorschrift des Herrn Dr. Phanhauser besonders besprechen, oder empfehlen würde. Herr Dr. Stockmeier erwähnt jedoch mit keiner Silbe das in Rede stehende Messingbad von Herrn Dr. Pfanhauser, sondern ein von Herrn Wilhelm Pfanhauser sen. angegebenes, weder Dinatriumsulfit noch Mononatriumsulfit enthaltendes Rezept, das in der neuesten Auflage des Buches von Dr. Pfanhauser nicht mehr aufgenommen ist.

Wien, 10. Mai 1902.

## REFERATE.

**Ueber die Einwirkung des elektrischen Lichtes auf das Wachstum der Pflanzen.** Franz Bluth (Die Elektrizität 1902. 8. 165 nach »Gartenflora«.

Eine bedeutende Gärtnerei in Dresden war wohl die erste, die ihre Gewächshäuser elektrisch beleuchten liess, was vor zwei bis drei Jahrzehnten noch ein höchst kostspieliges Unternehmen war. Jetzt ist die Frage der elektrischen Beleuchtung dadurch auf einen anderen Standpunkt gelangt, dass der Arbeitslohn gestiegen ist und dass es daher von Wert sein kann, die Zeit besser auszunutzen und auch an trüben Tagen oder im Winter noch einige Stunden bei elektrischem Licht arbeiten zu können. Dieser Gesichtspunkt ist in der That neuerdings in mehreren grossen Gärtnereien berücksichtigt worden. Für sehr grosse Anlagen könnte es sich sogar als vorteilhaft erweisen, ein eigenes Elektrizitätswerk einzurichten. Die Hauptfrage ist dabei die Beschaffung nicht zu teurer Motoren zum Betriebe der Dynamomaschine. Eine derartige kleine Elektrizitätsanlage würde noch immer weniger umständlich und vielleicht auch billiger sein, als eine solche für Acetylen-Licht, und gewöhnliche Gasbeleuchtung ist für Gärtnereien nicht immer zu beschaffen. Verf. hat nun seinerseits besondere Erfahrungen mit elektrischer Heizung in Gewächshäusern gesammelt. Bekanntlich wird die Elektrizität schon längst zum Braten und Kochen benutzt, und wenn sie nicht auch schon vielfach zur Heizung verwertet wird, nicht einmal zur Heizung von elektrischen Strassenbahnwagen, so liegt das wahrlich nicht daran, dass der heutige Stand der Technik nicht die Mittel dazu bietet. Das gewöhnliche Prinzip elektrischer Heizung ist nun aber für Gewächshäuser nicht anwendbar, da es darauf beruht, gewisse Körper durch den Strom zu erhitzen, die dann die Wärme wieder ausstrahlen, wodurch eine sehr trockene Wärme entsteht. Der Elektrotechniker Eckmann hat zur Anwendung im Gartenbau ein besonderes Verfahren erfunden. Mittels eines elektrisch betriebenen Ventilators wird die stets feuchte Luft des Gewächshauses aufgesogen und der elektrischen Heizung zugeführt. Die Vorrichtung besteht in einem ganz kleinen Apparat, einem Kasten mit feinen isolierten Metallstäbchen, die sich beim Durchgang des elektrischen Stromes stark erhitzen. Die aufgesogene feuchte Luft wird nun durch diesen »Widerstandskasten« hindurch geführt und strömt erwärmt wieder daraus ab. Es wird ihr also von Feuchtigkeit nichts entzogen. Es galt nun aber noch den Einwand zu beseitigen, dass die Erwärmung des Gewächshauses eine ungleichmässige sein würde, indem die Temperatur in der Nähe des Heizapparats höher stehen müsste, als in den übrigen Teilen des Raumes. Verf. hat nun in seiner Gärtnerei in Gross-Lichterfelde mit Eckmann zusammen weitere Versuche mit elektrischer Heizung in Gewächshäusern angestellt. Die Mängel haben sich bisher noch nicht ganz beseitigen lassen, aber es lässt sich schon jetzt sagen, dass die elektrische Heizung unleugbare Vorzüge besitzt. Sie verbreitet genügende Wärme, und die Temperatur wird immer auf der gleichen Höhe erhalten, da der Strom sofort selbstthätig ausgeschaltet wird, wenn die Hitze zu hoch steigt. Man braucht nur das Thermometer auf einen bestimmten Grad einzustellen, und der Apparat sorgt dann selbst für die Einhaltung der betreffenden Temperatur. Die Anlage der elektrischen Heizung ist natürlich viel teurer, als andere Heizarten, aber es wird doch auch an Heizrohren, Kesseln u. s. w. gespart. Der Aufsatz von Bluth enthält noch viele Einzelheiten, die den Fachmann über die Vorzüge und die noch bestehenden Mängel der elektrischen Heizung mit Bezug auf ihre Anwendung in Gewächshäusern aufklären und denen später weitere Mitteilungen über das von uns schon öfter behandelte Thema des Einflusses der Elektrizität auf das Pflanzenwachstum folgen sollen. Vorstehendes Referat soll zur einstweiligen Orientierung unserer Leser über die betr. Einrichtung dienen.

# PATENTBESPRECHUNGEN.

**Vorrichtung zum Nachbilden von Reliefs und ähnlichen Formen in Metall auf elektrolytischem Wege.** — Elektrogravüre, Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Leipzig-Sellerhausen. — D. R. P. No. 124529 (Zusatz zum Patente 95081).

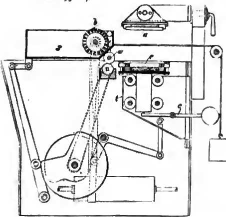


Fig. 24.

Nach dem Hauptpatent erfolgt die Herstellung von Reliefs und ähnlichen Formen in Metall derart, dass ein aus poröser Masse hergestelltes Negativ der Form mit einem geeigneten Elektrolyten getränkt und mit sanftem Druck gegen das als Anode dienende Werkstück angedrückt wird. Bei Stromschluss tritt alsdann an den Berührungsstellen allmälig Auflösung des Metalles ein, bis schliesslich das ganze Negativ eingeätzt ist. Zur Durchführung des Verfahrens dient folgende, den Gegenstand des Zusatzpatentes bildende Vorrichtung.

Das Negativ *e* ist auf einem heb- und senkbaren Tisch *t* derart angeordnet, dass bei der tiefsten Stellung des Tisches zwischen Negativ und Anode *a* ein mit einer Reinigungsbürste *b* für die Anode versehener Schlitten *s* hindurchgeführt werden kann, welcher mittels einer Anfeuchtungswalze *w* dem Negativ frischen Elektrolyt zuführt. Hierdurch soll die durch den Aetzprozess auf der Oberfläche des Negativs bewirkte Alkalisierung des Elektrolyts aufgehoben werden. Mittels eines Hebels *c* wird das Negativ dem Fortschreiten der Aetzung entsprechend selbstthätig nachgerückt.

**Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink.** — Dr. Georg Eschellmann in St. Petersburg. — D. R. P. No. 124622.

Zur Erzielung eines dichten Niederschlages lässt man den Strom bei öfterer Wiederholung in die Zeiteinheit regelmässig (symmetrisch) auf- und abschwanken, so zwar, dass er dabei immer über Null gespannt bleibt.

**Verfahren zur Herstellung harter Niederschläge aus magnetisch erregbaren Metallen auf galvanoplastischem Wege.** — F. Walloch in Berlin. — D. R. P. No. 124530.

Bei der Kathode werden Magnete angeordnet, welche auf die sich auf der Kathode ablagernden Metallteilchen anziehend wirken, so dass diese geschwungen werden, sich ausserordentlich dicht über einander zu lagern, d. h. also dichter, als wenn sie sich, wie beim gewöhnlichen galvanoplastischen Verfahren, einfach, ohne die anziehende Wirkung eines Magneten, auf einander lagern können.

**Verfahren zur Ladung einer Sammlerbatterie ohne Zusatzmaschine.** — Enrique Cisneros und Alois Micka in Madrid. — D. R. P. No. 124647.

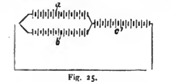


Fig. 25.

Die Batterie wird in drei Teile geteilt. Im ersten Zustand der Ladung (Fig. 1) werden zwei Teile *a* und *b* parallel und der dritte *c* in Reihe, im zweiten Zu-

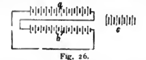


Fig. 26.

stand der Ladung (Fig. 2) aber die beiden bisher parallel geschalteten Teile *a* und *b* unter Ausschaltung des dritten, bereits vollgeladenen Teiles *c* in Reihe geschaltet.

**Verfahren und Ofen zum elektrischen Schmelzen und Läutern von Glas.** — Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker & Co., G. m. b. H. in Köln a. Rh. — D. R. P. No. 124702.

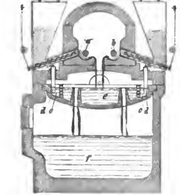


Fig. 27.

Der Glassatz wird den Elektrodenpaaren *a* und *b* zugeführt und durch die Lichtbögen geschmolzen. Die Schmelze wird in *e* durch einen Strom, welcher mittels

der in besondere Kammern *c* eintauchende Elektroden *d* zugeführt wird, weiter erhitzt und geläutert und im Raume *f* zur Verarbeitung gesammelt. Auch durch *f* kann zwecks Wärmezufuhr ein Strom geschickt werden.

**Positive Polelektrode für galvanische Elemente.** — V. Ludvigsen in Kopenhagen. — D. R. P. No. 124785.

Die Hülle, von welcher die um den Kohlenkern angeordnete Depolarisationsmasse umgeben ist, besteht aus Schilfgeflecht. Dieses hat vor andern gebräuchlichen Umhüllungsstoffen den Vorteil, dass es nach allen Richtungen hin gleichmässig biegsam, sehr widerstandsfähig gegen Feuchtigkeit und Trockenheit, dabei von geringerem elektrischen Widerstand ist und vor allem dem über die beiden Enden der Hülle gegossenen Asphalt eine vorzügliche Haftfläche bietet.

**Sammlerelektrode, welche aus kleinen, streifenartigen Teilelektroden besteht.** — Victor Jeanty in Paris. — D. R. P. No. 124786.

Zur Herstellung einer Planté-Elektrode von sehr grosser Oberfläche sind dünne, mit Bleidraht *b* eng umwickelte Bleigitter *a* unter Belassung kleiner Zwischenräume derart neben einander angeordnet und durch

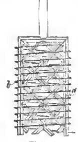


Fig. 28.

einen breiten Elektrodenrahmen mit einander fest verbunden, dass sie sich mit ihren Breitseiten gegenüberstehen.

## ALLGEMEINES.

**Das elektrolytisch niedergeschlagene Kupfer** besitzt trotz des anscheinend lockeren Gefüges doch eine grosse Zähigkeit und Dehnbarkeit und übertrifft darin selbst das beste, durch Schmelzung hergestellte Feinmetall. Es lässt sich ohne Schwierigkeit zu Draht von 0,04 mm Dicke ausziehen, wovon 1 kg eine Länge von 89 km hat; seine elektrische Leitfähigkeit wird von keinem anderen Kupfer erreicht. Bei der günstigen Stromdichte von 20 Amp. auf 1 qm erfordert die Niederschlagung einer 1 cm dicken Feinkupferschicht 5 Monate Zeit; 1 e liefert in 24 Stunden bei einem Gehalte des Rohkupfers von 99,5 bis 99,6 pCt. Kupfer etwa 74 kg, bei 98 pCt. 40 kg, bei 95 pCt. 25 kg, bei 90 pCt. 15 kg Feinkupfer; so rasch steigt der Energieaufwand infolge des Anwachsens der elektromotorischen Gegenkraft mit der Zunahme der Verunreinigungen.

**Ueber die Vertretung der Akkumulatoren-Industrie auf der Düsseldorfer Ausstellung** berichtet der „Elektrot. Anz.": In Akkumulatoren sind alle Firmen des Ausstellungsgebietes vertreten. Das Paradestück der Akkumulatorentechnik ist die Akkumulatoren-Rundbahn. Sie ist von den Kölner Akkumulatoren-Werken, Gottfr. Hagen, Kalk bei Köln, erbaut und betrieben; das Batteriegewicht beträgt 2,2 t, die Betriebsspannung 170 Volt, Leistung ca. 100 km Fahrt mit einer Ladung. Ferner stellt die Firma aus: Muster von Platten, Montagematerial und komplette Zellen, stationär und transportabel. Die Akkumulatorenfabrik, Aktiengesellschaft, Hagen, hat eine Bufferbatterie für die Förderanlage der Zeche Zollern II bei Gelsenkirchen, sowie verschiedene Elemente, Batteriebestandteile und Photographien ausgestellt, die Akkumulatorenwerke System Pollak, Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Akkumulatoren für Licht- und Kraftzwecke mit Pollak- und Planté-Platten, transportable Batterien, elektrische Waggon- und Zugbeleuchtung, Orchestrions, medizinische Apparate, Wagenbeleuchtung, Handlaternen, Traktionszwecke, Zündbatterien, Notbeleuchtung u. s. w. in Celluloid-, Hartgummi- und Glasgefässen, ausserdem ein stationäres Element mit ausgeschlagenem Holzkasten, ein ebensolches mit Glasgefäss und eine Kollektion Platten für stationäre und transportable Elemente. Weiter sind vorhanden: Bleiwerk Neumühl, Morian & Co., Neumühl, mit Akkumulatoren für verschiedene Zwecke, Zellenbestandteilen, Bleiartikeln, bildlichen Darstellungen von ausgeführten Anlagen, die Akkumulatorenwerke E. Schulz, Witten an der Ruhr, mit Akkumulatoren für Licht-, Kraft- und Strassenbahnanlagen (Bufferbatterien), System Planté und Faure, transportablen Akkumulatoren jeder Art, mit Gitter-, Masse- oder Planté-Platten.

## BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

**Hölbling, Viktor. Die Fabrikation der Bleichmaterialien,** mit 240 in den Text gedruckten Figuren. Berlin. Verlag von Julius Springer. 1902. Preis 8 M.

Das vorliegende Werk behandelt ein der Elektrotechnik sehr nahe stehendes Gebiet und speziell die elektrochemischen Verfahren zur Herstellung dieser Produkte füllen den grössten Teil des Werkes. Dasselbe wird daher schon aus diesem Grunde das grösste Interesse unserer Fachgenossen erregen. Bei dem Kapitel »Darstellung von Chlor durch Elektrolyse« sind die bekanntesten der dabei in der Technik verwandten Verfahren der Chlordarstellungen eingehend und sehr sorgfältig beschrieben, und es ist sowohl die inländische, wie insbesondere auch die ausländische Fabrikation in weitestem Masse berücksichtigt. Das Gleiche gilt für die in so grosser Menge auf elektrochemischem Wege dargestellten Bleichflüssigkeiten, die ebenfalls ausserordentlich eingehend und erschöpfend behandelt sind. Von den übrigen Bleichmaterialien, welche für Elektrochemiker in Betracht kommen, sind das Ozon, das Natriumsuperoxyd, das Calcium, Permanganat u. s. w. behandelt. Wir empfehlen das Werk, welches eine Monographie eines wichtigen Zweiges der technischen Elektrochemie darstellt, allen unseren Fachgenossen aufs wärmste.

**Theis, Dr. Friedrich Carl. Die Breitbleiche baumwollener Gewebe.** Mit 122 Illustrationen. Berlin W. Verlag von M. Krayn. 1902.

Das vorliegende, glänzend ausgestattete Werk behandelt in ausführlichster Darstellung das wichtige Gebiet der Breitbleiche baumwollener Gewebe. Dasselbe gewinnt für unsere engeren Fachgenossen, die Elektrochemiker, schon deshalb ein besonderes Interesse, weil im zweiten Teil desselben, dem chemisch-technischen, die in den letzten Jahrzehnten erfolgten Verbesserungen im Bleichprozess in ausführlichster Weise besprochen sind, und hierzu gehören auch in erster Linie die vielen in den jüngsten Jahren aufgetauchten elektrochemischen Verfahren zur Darstellung von Bleichmitteln und Bleichflüssigkeiten. Der Verfasser hat sich bei Beschreibung dieses Gebietes hauptsächlich an die Patentliteratur gehalten und dieselbe in kritischer Weise gesichtet, so dass das betreffende Kapitel eine vortreffliche Uebersicht über den gegenwärtigen Stand der patentierten Verfahren mit besonderer Berücksichtigung ihrer Brauchbarkeit in der Praxis bildet. In einem Anhang, bei Gelegenheit der Bleicherei des Leinens und der Jute, sind auch die verschiedenen Bleichmethoden unter Verwendung von Ozon, Chlor, ozonisiertem Terpentinöl u. s. w. dargestellt. Da diejenigen Elektrochemiker, welche sich mit der Fabrikation derartiger Bleichmittel und Bleichflüssigkeiten beschäftigen, auch über deren Verwendung in der Praxis sich in erster Linie klar sein müssen, so können wir das Werk als einen guten Leitfaden zur Einführung in dieses Gebiet bestens empfehlen.

**Budde, Dr. E. Energie und Recht, eine physikalisch-juristische Studie.** Berlin. Carl Heymann's Verlag. 1902.

Die moderne Technik hat im vergangenen Jahrhundert einen so raschen und rapiden Aufschwung genommen, dass sie, soviel Gutes sie auch geschaffen hat, doch in ihrem raschen Siegeslaufe nicht mit allen Ueberlieferungen aus der guten alten Zeit aufzuräumen vermochte. Zu diesen Traditionen, die wir aus der guten alten Zeit in unser modernes technisches Leben übernommen haben, gehört in erster Linie der Jurist in seiner Stellung als Chef grosser, technischer Behörden. In früheren Zeiten, als es noch keine Technik gab, mag es gerechtfertigt gewesen sein, dem Juristen einen grossen Einfluss auf dem Gebiete der Eisenbahn, der Post, ja sogar der Rechtsprechung über technische Fragen einzuräumen. Was der juristische Einfluss aber heutzutage in technischen Dingen bedeutet, davon vermag wohl jeder Techniker ein Liedchen zu singen. Wir wollen auf die vielen Anekdoten, die über diesen Gegenstand kursieren, nicht näher eingehen, ist ein Teil derselben nicht wahr, so ist er doch immerhin gut erfunden. Welchen Einfluss es aber hat, wenn der Jurist in technischen Dingen in irgend einer Weise mitzureden hat, davon nur zwei Beispiele aus der jüngsten Zeit. Das eine ist das bekannte Urteil des Reichsgerichts über den Diebstahl an Elektrizität, über welches wir in dieser Zeitschrift schon mehrmals gehandelt haben (siehe diese Zeitschrift, Jahrgang IV. S. 6; 91; 117; 183; 273), das andere ist die Bewässerung Aegyptens, dessen Fruchtbarkeit unter juristischer Verwaltung rapide zurückging, so dass das Ende aller Kultur in diesem einst so blühenden Lande mit Sicherheit im voraus zu berechnen war, das aber mit einem Schlage einer neuen, hoffnungsvollen Zukunft entgegenging, als der englische Ingenieur Sir Colin Scott Moncrieff zum Chef der Verwaltung, und zwar nicht nur der technischen Verwaltung, sondern auch der Finanzverwaltung der Bewässerung des Nildeltas ernannt wurde. Die unter juristischer Herrschaft um Millionen zurückgegangene Produktion ist heute auf einen jährlichen Gewinn von über 100 Millionen Mark Ausfuhrware gestiegen[1]). Diese Beispiele lehren klar, dass es am besten ist, den Juristen von technischen Dingen möglichst fern zu halten, und dass in die leitenden Stellungen grosser technischer Behörden Techniker gehören, ebenso wie sich für die Beurteilung technischer Fragen die Schaffung technischer Gerichtshöfe ähnlich den Handelsgerichten, Seegerichten, Kriegsgerichten, doch mit anderer Organisation, empfehlen dürfte. Wie notwendig hier durchgreifende Aenderungen sind, zeigt das in weiten Schichten immer mehr um sich greifende Verlangen nach Einführung von Sondergerichten — ein Verlangen, dessen Berechtigung aus nichts besser, als schon allein aus dem Umstande erhellt, dass sich der Berliner Anwalt-Verein, der selbstverständlich dem Juristentum weiteren Boden nicht entziehen lassen will, im März 1902 gegen die Errichtung eines solchen Sondergerichts aussprach, »weil man solchem Verlangen, grundsätzlich entgegentreten müsse«. Mit Hausmittelchen, wie das vorliegende Werk eines darstellt, wird in dieser brennenden Frage keine Abhilfe geschaffen. Der Verfasser will in denselben die Begriffe der Energie dem Juristen klarer machen, und den Anlass hierzu gab ihm die bekannte Affaire des Diebstahls an Elektrizität. Ob nun die Juristen, die heutzutage die Vorgesetzten und Richter des Technikers sind, sich mit den Durchführungen des Verfassers vertraut gemacht haben oder nicht, wird unseres Erachtens für die Zukunft ganz gleichgültig sein. Besserung in den heute obwaltenden Verhältnissen kann nur durch eine gründliche Reform in dem oben angedeuteten Sinne geschaffen werden. Durch das Studium eines Buches, wie das vorliegende eines ist, wird, so sehr der gute Wille des Verfassers auch anzuerkennen ist, nichts gebessert, und werden Urteile, wie das betreffs des Diebstahls an Elektrizität, nicht verhindert werden. Schon um deswillen werden sie nicht vermieden werden, weil der Jurist, der das Buch heute mit heissem Bemühen studiert hat, morgen in die Lage kommen kann, über ein Objekt, dem die Dissociationstheorie oder sonst etwas Schönes zu Grunde liegt, abzuurteilen zu müssen. Was dann? Will dann der Herr Verfasser, nachdem das Urteil gefällt ist, wieder ein neues Buch schreiben und so fort, mit Grazie in infinitum? Wir müssen uns deshalb von unserem Standpunkte aus das nähere Eingehen auf das Buch selbst versagen, und wollen blos diejenigen, welche sich für die vorliegende Frage interessieren, auf dasselbe, gewissermassen als auf ein Zeichen der Zeit, hingewiesen haben.

Dr. Albert Neuburger.

[1]) Bayer Industrie- und Gewerbeblatt. 1902. S.62.

## PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

### Deutsches Reich.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 40a. 15318. Verfahren zur elektrolytischen Wiedergewinnung von Zinn aus Weissblechabfällen u. dgl. Charles Lynn Gelstharpe und Frederik Gelstharpe, Manchester.

Kl. 12k. R. 13256. Verfahren zur kontinuirlichen Herstellung von Cyaniden der Alkali- und Erdalkalimetalle aus Alkali bezw. Erdalkali, Kohle und Stickstoff im elektrischen Schachtofen. Dr. Hermann Mehner, Berlin, Knesebeckstr. 4.

Kl. 21c. St. 6523. Isolierung für Elektrizitätsleiter und Verfahren zu ihrer Herstellung. Max C. Stachler, Charlottenburg, Friedbergstr. 9.

Kl. 21e. B. 30614. Elektrischer Leiter mit Luftisolation. Charles Borel, Lyon.

Kl. 21c. S. 14888. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Widerstandskörpern aus Kohlenstoff und einer keramischen Grundmasse mit aufgebrannten metallischen Kontakten. D. Szanka u. Ganz & Co., Eisengiesserei- u. Maschienfabriks-Akt.-Ges., Budapest.

Kl. 21f. F. 15653. Verfahren zur Beseitigung des im Innern der Glühlampenglocken entstandenen Kohlenniederschlages. Ferdinand Fanta, London.

Kl. 48a. H. 23706. Verfahren zur Herstellung elektrolytischer Bäder; Zus. z. Pat. 104111. Elektro-Metallurgie G. m. b. H., Berlin.

Kl. 21b. L. 13653. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrische Sammler. Carl Luckow jr., Cöln a. Rh., Herwarthstr. 19.

Kl. 21c. H. 25278. Umhüllung aus mit Erhöhungen versehenen Papierstreifen für die Leiter elektrischer Kabel. George Edward Heyl-Dia, Warrington, Engl.

Kl. 21f. P. 12984. Verfahren zur Herstellung der stromleitenden Verbindung zwischen Glühfaden und Zuleitung in elektrischen Glühlampen. Josef Plechati, Berlin-Pankow.

Kl. 40b. A. 5700. Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung von Metalllegierungen aus einem Schwermetall und einem Alkali- bezw. Erdalkali-Metall; Zus. z. Pat. 110548. Acker Process Parent Company, Niagara Falls, V. St. A.

Kl. 21c. A. 8247. Flüssigkeitsanlasswiderstand für Elektromotoren. Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21c. E. 8225. Elektrischer Anlass- und Regelungswiderstand mit selbthätiger Ausschaltung. The Electric Controller & Supply Company, Cleveland, Ohio.

Kl. 21f. H. 26622. Bogenlampe mit Carbid-Elektroden. Dr. Herman Keyzer, Amsterdam.

Kl. 21f. M. 15932. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Glühkörpern. E. L. R. E. Menges, Haag.

Kl. 12i. G. 15951. Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mittels Quecksilberkathode. James Dick Gilmour, Glasgow.

Kl. 21a. R. 15193. Fritter für Telegraphie mittels Hertz'scher Wellen. Octave Rochefort, Paris.

Erteilungen.

Kl. 21b. 131596. Verfahren zur Herstellung von durch Einleiten von Sauerstoff oder Wasserstoff beständig regenerierbaren hohlen Elektroden. Otto Zöpke, Berlin, Potsdamerstr. 42.

Kl. 21b. 131872. Korkverschluss für galvanische Elemente. Erich Friese, Berlin, Neanderstr. 23.

Kl. 21b. 131893. Gasbatterie mit feuerflüssigem Elektrolyten. Oskar Britzke, St. Petersburg.

Kl. 48a. 132000. Befestigungsweise für Anoden an sich drehenden Anodenwellen. Sally Marasohn, Gross-Gehrau, und Henry Welte, Frankfurt a. M., Textorstr. 97.

Kl. 21b. 132330. Verfahren zur Herstellung von Silberelektroden für alkalische Stromsammler. Dr. Rudolf Gahl, Hagen i. W., Wehringhauserstr. 34.

Kl. 21b. 132373. Verfahren zur Herstellung einer die Sammlerelektrode vollständig umschliessenden Celluloidhülle. Baron Henry Texier d'Arnoult, Paris.

Kl. 21f. 132428. Verfahren zur Umwandlung drahtförmiger Leuchtkörper aus Kohle in solche aus Osmium bezw. Ruthenium. Dr. Fritz Blau und Elektrische Glühlampenfabrik »Watt« (Scharf & Co.), Wien.

Kl. 21g. 132243. Einrichtung zur Erzeugung von Röntgenstrahlen. Salomon Rindauer, Budapest.

Kl. 48a. 132228. Verfahren zur Herstellung von galvanischen Metallniederschlägen. Johannes Erich Müller, Leipsig-Volkmarsdorf.

Kl. 12d. 132473. Filterelement aus Drahtgeflecht. Fritz Scheibler, Aachen, Am Viadukt 3.

Kl. 12h. 132588. Verfahren zur Herstellung einer Platinelektrode. Fa. W. C. Heraeus, Hanau.

Kl. 21b. 132450. Verfahren zur Formierung positiver Planté-Polelektroden unter Anwendung verdünnter Ammoniaklösung. Dr. Franz Peters, Westend-Berlin.

Kl. 21b. 132476. Verfahren zur Herstellung von Schwefelkupferbarren für Thermosäulen. Eugène Hermite und Charles Friend Cooper, Paris.

Kl. 21b. 132624. Sammlerelektrode, deren Masseträger aus von einem Metallrahmen umschlossenen, durch kleine Zwischenräume von einander getrennten Metalllamellen besteht. Donato Tommasi, Paris.

Kl. 21g. 132541. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Kondensatoren. George Frederick Mansbridge, Wimbledon (England).

Kl. 48a. 132613. Hänger für galvanische Bäder mit im Hängerunterteil drehbar gelagertem Warenhaken. Sally Marasohn, Gross-Gerau, und Henry Welte, Frankfurt a. M., Textorstr.

Kl. 48a. 132614. Verfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit von galvanisch stark vernickelten Blechen. Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., Berlin.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21f. 172833. Vorrichtung an elektrischen Bogenlampen mit Metallelektroden zum gleichzeitigen Ein- und Ausschalten der Strom- und Kühlleitung durch die Drehungen des Wasserhahngriffes mittels eines Zahngetriebes und einer von demselben bethätigten Kontaktvorrichtung. Robert Otto, Berlin, Luisenstr. 22a.

Kl. 12i. 173213. Ozonerzeuger, bestehend aus einem in einem Gefässe befindlichen, festen und einem mit Schwimmer versehenen, losen Halter zur Befestigung der Phosphorstangen. Gustav Tauer, Berlin, Schönholzerstrasse 4.

Kl. 21b. 173193. Zinkelektrode für Ruhestrom-Elemente, mit einem Emailleüberzug am unteren Rande. Friedrich May, Halle a. S., Königstr. 13.

Kl. 21f. 173389. Sparer für Bogenlampen, mit auswechselbarem, feuerfestem Deckel und Abdichtungsplättchen für die Bogenlichtkohlen. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21f. 173492. Bogenlampe mit Sparer, nach oben abgeschlossenem Brennraum und einem ringförmigen Abzugskanal für die im Brennraum erzeugte warme Luft, wobei der erwähnte Abzugskanal nach unten durch eine kleine, den Lichtbogen dicht umschliessende Glocke abgeschlossen ist. Elektricitäts-Gesellschaft Hansen m. b. H., Leipzig.

Kl. 21f. 173559. Bogenlampe mit nach oben abgeschlossenem Brennraum und einem oben und unten offenen ringförmigen Abzugskanal für die im Brennraum erzeugte warme Luft. Elektricitäts-Gesellschaft Hansen m. b. H., Leipzig.

Kl. 21g. 174045. Transportabler, elektrolytischer Unterbrecher, dessen Gefäss aus säurefestem Material besteht und mit Dichtungs-Deckelverschluss und Handgriff versehen ist. Friedrich Dessauer, Aschaffenburg.

Kl. 12i. 174684. Elektrolytischer Wasserzersetzer mit röhrenförmigen Elektroden, deren äussere Oberfläche mit Isoliermaterial bekleidet ist. Kölner Akkumulatoren-Werke Gottried Hagen, Kalk b. Köln.

Kl. 21i. 174372. Positive Kupfer-Elektrode mit einer Vorrichtung zur Aufnahme von Kupferoxyd für galvanische Kupferoxyd-Alkali-Zink-Elemente zur Erzeugung stärkerer, konstanter, elektrischer Ströme. Wilhelm Balland, Lüdenscheid.

Kl. 21g. 174420. Röntgenröhre mit Schutzhülle um die Antikathode. Fa. C. H. F. Müller, Hamburg.

Kl. 21g. 174421. Einrichtung zur Befestigung einer Elektrode an einer Vakuumröhre, mit angeschraubtem Elektrodenkörper an einem kelchförmigen Röhrenteil und in den hohlen Röhrenstiel hineinragendem Elektrodenstiel. Fa. C. H. F. Müller, Hamburg.

Für die Redaktion verantwortlich Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

# Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.





**IX. Jahrgang. Heft 4. Juli 1902.**




## ÜBER DIE REAKTIONEN BEI DER ENTSTEHUNG DES CALCIUM-CARBIDS.

Von *M. Gustave Gin.*

Die Gase, welche sich in den Calcium-Carbidöfen an der Umgebung der vertikalen Elektrode bilden, enthalten freien Sauerstoff. In den gasförmigen Produkten hingegen, welche aus der inneren Partie des Tiegels entweichen, findet man metallisches Calcium. Der Sauerstoff vermehrt sich mit der Stromdichte, und seine Entwicklung findet an der Stelle des Temperaturmaximums statt. Die Calciumdämpfe hingegen entstehen in einer Region mit niedriger Temperatur. Diese paradoxe Sauerstoffwickelung ist die Ursache, infolge deren die Elektroden sofort unterhalb der Oberfläche des schmelzflüssigen Gemisches abbrennen, ohne dass man mit Recht darauf schliessen könnte, dass diese Verbrennung eine Folge des Zutritts von atmosphärischem Sauerstoff sei. Vor dessen Einwirkung ist die Elektrode durch das pulverförmige Gemisch geschützt, welches sie an ihrem unteren Ende bedeckt, und gleichzeitig wirkt der Druck der entweichenden Gase derart, dass der Zutritt von Sauerstoff unmöglich ist.

Der ungeheuer feine Staub, welcher sich an den Carbidöfen absetzt, rührt fast ausschliesslich von verdampftem Calcium her und nicht von einer direkten Verdampfung des Calciumoxyds.

Es ist eine interessante Aufgabe, die Erklärung dieser Erscheinung zu versuchen. Einesteils haben die Versuche von Berthelot bewiesen, dass das Kohlenoxyd bei hohen Temperaturen eine vollständige Dissoziation erleidet, die man mit der pyrogenen Zersetzung der Kohlenwasserstoffe vergleichen kann. Diese Beobachtungen machen es zweifelhaft, ob sich das Kohlenoxyd bei den im Vergleiche noch viel höheren Temperaturen der Carbidöfen direkt bilden kann.

Andererseits ist das industriell verwendete Gemenge von Kalk und Kohle für die Carbiddarstellung anders zusammengesetzt, als es nach der Formel von Bullier zu erwarten wäre. Je nach der Art des verwendeten Ofens ändert sich auch die Menge des im Ueberschuss zugesetzten Kalkes.

Endlich muss man bedenken, dass der Tiegel eines elektrischen Ofens eine Anzahl aufeinanderfolgender Zonen enthält, in denen die Temperatur rasch von innen nach aussen zu in dem der Wirkung des Stromes unterworfenen Gemische abnimmt und in welches sich eine Anzahl von chemischen Gleichgewichten bildet, die stufenweise nach dem von van t'Hoff aufgestellten Prinzipe variieren und zwar in einem Sinne, der nach dem Orte des Temperaturmaximums hin mehr und mehr endothermisch wird. Wenn in dieser Region die Temperatur eine so hohe ist, dass das Kohlenoxyd vollkommen dissoziiert, so wird die Bildung des Calcium-Carbids durch reine und einfache Substitution des Kohlenstoffes gegen den Sauerstoff des Oxyds nach folgender Formel vor sich gehen.

a) $CaO + 2C = Ca\,C_2 + O.$

Diese Formel erklärt die Entwicklung des Sauerstoffes, der mit der oberen Elektrode an ihrer heissesten Stelle in Berührung steht. Es ist möglich, dass zwischen der Region, wo das Kohlenoxyd dissoziiert ist, und derjenigen wo es unzersetzt bestehen kann, sich Zwischenreaktionen bilden, infolge deren Suboxyde des Kohlenstoffes entstehen.

Was die Entwicklung von Calcium-Dämpfen anbetrifft, so findet dieselbe an den Berührungsstellen des Kalkes und des Carbids nach den folgenden Formeln statt:

b) $\begin{cases} m\,CaC_2 + n\,CaO = (m+n)\,Ca + C_2\,m\,On \\ Ca\,C_2 + 2CaO = 3Ca + 2CO. \end{cases}$

Dieselben bilden sich also, je nachdem in der betreffenden Region das Kohlenoxyd dissoziiert ist oder nicht. Die erste dieser beiden Reaktionen ist eine hypothetische Annahme, die zweite wurde durch Moissan bestätigt*). Die Reaktionen a und b erklären den Ueberschuss von Kalk, der bei der Fabrikation des Calcium-Karbids unbedingt angewendet werden muss, und die geringe Uebereinstimmung zwischen den industriellen Ausbeuten und derjenigen nach der Formel von Buillier.

*) Comptes rendus, 20. Januar 1902.

---

# ÜBER DIE ERNIEDRIGUNG DES GEFRIERPUNKTES IN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN VON ELEKTROLYTEN.

Von Prof. *J. G. Mac Gregor.* (Schluss.)

Anstatt daher die Koeffizienten von Barnes bei der Berechnung der Erniedrigungen seiner Mischungen zu verwenden, habe ich versucht, durch Interpolation bessere Werte zu erhalten. In jeder Reihe sind seine Koeffizienten mit den Konzentrationen der Mischungen in Bezug auf den veränderlichen Elektrolyten zusammen mit den Werten dargestellt, welche die Koeffizienten anzunehmen bestrebt sind, wenn die Konzentration der Mischung in Bezug auf einen solchen Elektrolyten bis ins Unendliche vermindert wird. Diese Werte wurden aus den Beobachtungen an einfachen Lösungen erhalten.

Durch die so erhaltenen Punkte zeichnete ich ebene Kurven und las aus den Kurven die mir wahrscheinlichen Werte der Koeffizienten ab. Die vorgenommenen Korrekturen waren in keinem Falle grösser als etwa $\frac{1}{3}$ %, in den meisten Fällen sogar kleiner; meine Meinung ist, dass die grösseren im allgemeinen positiven Korrekturen die richtigeren sind. Diese Korrekturen beeinflussen die berechneten Werte nur sehr wenig; sie liegen zwischen den beobachteten und berechneten Werten. Grössere positive Korrekturen würden diese Uebereinstimmung noch mehr herbeiführen. In den folgenden Tabellen sind die korrigierten Werte der in den Rechnungen angewandten Koeffizienten enthalten, desgl. die Werte von Barnes; die ersteren sind in Klammern eingeschlossen.

Ferner sind auch die durch Interpolation erhaltenen Werte für die Koeffizienten für Lösungen von Null-Konzentration in Bezug auf den veränderlichen Elektrolyten angegeben und ebenfalls in Klammern eingeschlossen.

Tabelle II. Erniedrigung in komplexen Lösungen.

| Konzentration (Gr. Aequiv. /l.) in Bezug auf | | Ionisationskoeffizienten bei 0° C. | | Erniedrigung des Gefrierpunktes | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | beobachtet | berechnet | Differenz |
| (1) Lösungen, Chlorkalium und -Natrium enthaltend.[1] | | | | | | |
| K Cl | Na Cl | K Cl | Na Cl | | | |
| .025 | .000 | (.917) | (.903) | — | — | — |
| .025 | .015 | .902 (.901) | .886 (.887) | .1406 | .1413 | +.0007 |
| .025 | .03 | .890 | .878 (.877) | .1942 | .1936 | —.0006 |
| .025 | .04 | .883 (.884) | .866 (.869) | .2283 | .2282 | —.0001 |
| .025 | .05 | .878 (.879) | .863 | .2648 | .2627 | —.0021 |
| .025 | .1 | .854 (.855) | .834 | .4361 | .4325 | —.0036 |
| .15 | .000 | (.843) | (.830) | — | — | — |
| .15 | .015 | .840 (.841) | .825 (.826) | .5661 | .5647 | —.0017 |
| .15 | .03 | .838 (.8385) | .821 (.822) | .6164 | .6156 | —.0008 |
| .15 | .04 | .835 (.837) | .818 (.819) | .6519 | .6495 | —.0024 |
| .15 | .05 | .833 (.8355) | .816 | .6856 | .6833 | —.0023 |
| .15 | .1 | .827 (.826) | .798 | .8546 | .8496 | —.0050 |
| (2) Lösungen, Chlornatrium und Chlorwasserstoffsäure enthaltend. | | | | | | |
| H Cl | Na Cl | H Cl | Na Cl | | | |
| .025 | .000 | (.903) | (.970) | — | — | — |
| .025 | .015 | .883 (.886) | .960 (.961) | .1436 | .1425 | —.0011 |
| .025 | .025 | .877 (.876) | .958 (.957) | .1786 | .1776 | —.0010 |
| .025 | .04 | .866 (.869) | .952 (.951) | .2307 | .2305 | —.0002 |
| .025 | .05 | .860 (.862) | .947 | .2654 | .2654 | ±.0000 |
| .025 | .1 | .836 (.833) | .924 (.926) | .4438 | .4375 | —.0063 |
| .15 | .000 | (.830) | (.919) | — | — | — |
| .15 | .015 | .825 (.827) | .919 | .5752 | .5702 | —.0050 |
| .15 | .025 | .824 (.8235) | .919 | .6103 | .6043 | —.0060 |

[1]) Die Ionisationskoeffizienten, die zur Berechnung der Erniedrigungen dieser Reihen dienten, basierten auf den ersten Reihen der Beobachtungen an chlorwasserstoffsauren Lösungen, weil diese Beobachtungen an den Lösungen gemacht wurden, die thatsächlich mit Natriumchloridlösungen vermischt waren. Sie wurden von Barnes ausgeführt.

Tabelle II. (Fortsetzung.) Erniedrigung in komplexen Lösungen.

| Konzentration (Gr. Aequiv. /l.) in Bezug auf | | | Ionisationskoeffizienten bei 0° C. | | | Erniedrigung des Gefrierpunktes | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | beobachtet | berechnet | Differenz |
| **(3) Lösungen, Kalium- und Natrium-Chlorid und Chlorwasserstoffsäure enthaltend.** | | | | | | | | |
| K Cl | Na Cl | H Cl | K Cl | Na Cl | H Cl | | | |
| .01667 | .02 | .01667 | .890 | .874 | .962 | .1878 | .1887 | +.0009 |
| .01667 | .03333 | .02667 | .875 | .860 | .944 | .2712 | .2694 | —.0018 |
| .01667 | .06667 | .03333 | .853 | .838 | .931 | .4070 | .4060 | —.0010 |
| .10 | .02667 | .03333 | .840 | .825 | .919 | .5515 | .5502 | —.0013 |
| .10 | .03333 | .06667 | .833 | .814 | .913 | .6952 | .6871 | —.0081 |
| **(4) Lösungen, Kalium und Natriumsulfate enthaltend.** | | | | | | | | |
| $^1/_2$ $K_2SO_4$ | $^1/_2$ $Na_2SO_4$ | | $^1/_2$ $K_2SO_4$ | $^1/_2$ $Na_2SO_4$ | | | | |
| .025 | .025 | | .7555 | .7525 | | .1187 | .1189 | +.0002 |
| .0275 | .0275 | | .7470 | .7437 | | .1299 | .1300 | +.0001 |
| .03 | .03 | | .7407 | .7354 | | .1411 | .1411 | ±.0000 |
| .035 | .035 | | .7330 (.7310) | .7218 | | .1634 | .1632 | —.0002 |
| .04 | .04 | | .7232 | .7118 | | .1854 | .1853 | —.0001 |
| .05 | .05 | | .7106 (.7070) | .6924 (.6930) | | .2284 | .2293 | +.0009 |
| .075 | .075 | | .6717 (.6730) | .6587 (.6567) | | .3327 | .3345 | +.0018 |
| .1 | .1 | | .6457 | .6203 (.6230) | | .4324 | .4350 | +.0026 |
| .125 | .125 | | .6265 (.6285) | .5959 | | .5295 | .5343 | +.0048 |
| **(5) Lösungen, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure enthaltend.** | | | | | | | | |
| H Cl | $^1/_2$ $H_2SO_4$ | | H Cl | $^1/_2$ $H_2SO_4$ | | | | |
| .02585 | .000 | | (.968) | (.698) | | — | — | — |
| .02585 | .0203 | | .965 (.966) | .647 (.652) | | .1368 | .1362 | —.0006 |
| .02585 | .0508 | | .962 | .622 (.626) | | .1970 | .1975 | +.0005 |
| .02585 | .0811 | | .955 (.958) | .613 (.612) | | .2587 | .2572 | —.0015 |
| .02585 | .102 | | .954 (.956) | .605 (.606) | | .2994 | .2982 | —.0012 |
| .02585 | .203 | | .941 | .586 | | .4947 | .4929 | —.0018 |
| .02585 | .304 | | .922 | .570 | | .6821 | 6821 | +.0000 |
| .1525 | .0203 | | .918 | .560 | | .5812 | .5750 | —.0062 |
| .1525 | .0508 | | .917 | .558 | | .6457 | .6331 | —.0126 |

Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten in den obigen Tabellen ist ausserordentlich bei den schwächeren Sulfatlösungen, wie zu erwarten war, wenn man erwägt, dass diese Lösungen sämtlich in Bezug auf die beiden Elektrolyten dieselbe Konzentration haben und dass die schwierigere Methode zur Bestimmung ihrer Ionisationskoeffizienten angewandt wurde. Diese Uebereinstimmung trifft namentlich bei einer totalen Konzentration von 0,1 zu, einer Konzentration, bei der die in Tabelle I enthaltenen Werte eigentlich eine Divergenz bewirken müssten.

Bei den Lösungen, welche zwei Chloride enthalten, weichen die berechneten Werte bedeutend von den Beobachtungen ab; in den verdünnteren Lösungen beider Reihen liegen jedoch die Unterschiede entweder innerhalb oder nur wenig über der wahrscheinlichen Grenze des Beobachtungsfehlers.

Diejenigen Lösungen, welche zwei Säuren enthalten, können natürlich nicht so genau übereinstimmen. Die Nulldifferenz für die sechste Lösung ist wahrscheinlich zufällig.

### Anwendung auf die Bestimmung der Erniedrigungskonstanten für Elektrolyte.

Aus der Form der oben gebrauchten Ausdrücke für die äquivalente Erniedrigung verdünnter Lösungen

$$\delta = k\ (1 - \alpha) + l\ \alpha$$

geht hervor, dass die Konstanten k und l, wenn sie durch Beobachtungen an genügend verdünnten Lösungen bestimmt wurden, einfach auf die Erniedrigungskonstante für nichtgetrennte Moleküle bezogen werden müssen, z. B. die von jedem Grammmolekül des nicht getrennten Elektrolyten erzeugte Erniedrigung und die Erniedrigungskonstante für die freien Ionen, oder die von jedem Grammion der freien Ionen erzeugte Erniedrigung, die wir entsprechend mit D und d bezeichnen wollen.

Bei den Chloriden ist $k = D$, wenn k die von einem Grammäquivalent des nichtgetrennten Salzes erzeugte Erniedrigung und jedes Grammäquivalent auch ein Grammmolekül ist, und wenn l die von einem Grammäquivalent des dissociierten Salzes erzeugte Erniedrigung bezeichnet, so ist bei der Annahme, dass beide Arten der freien Ionen zur Erniedrigung des Gefrierpunktes in gleicher Weise beitragen, $l = 2\,d$.

Bei den Sulfaten ist $k = \frac{D}{2}$ und $l = \frac{3\,d}{2}$, wenn man annimmt, dass sie sich in drei freie Ionen getrennt haben, nämlich 2 K und $SO_4$, da ja jedes Grammmolekül 2 Grammäquivalente enthalt. Sind sie jedoch in 2 freie Ionen getrennt, K und K $SO_4$, so haben wir $k = \frac{D}{2}$ und $l = d$.

Sind daher die Werte von k und l bekannt so, können wir diejenigen von D und d finden.

Im allgemeinen werden jedoch k und l mit einem ganz verschiedenen Genauigkeitsgrade bestimmt worden sein.

In der beifolgenden Figur sei A B oder A B' die wirkliche Kurve, welche die Beziehung der äquivalenten Erniedrigung (δ) zum Ionisationskoeffizienten (α) für einen gegebenen Elektrolyten darstellt.

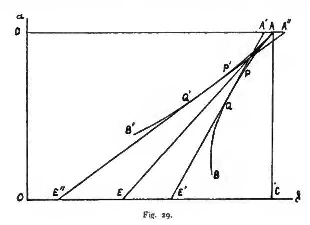



Fig. 29.

Wenn AC gleich der Längeneinheit ist, wird der Punkt A die äusserste Verdünnung darstellen. Mit den wirklichen Werten von k und l, die für die äusserste Verdünnung anwendbar sind, und mit den wirklichen Werten der Ionisationskoeffizienten wird die Linie $\delta = k(1 - \alpha) + l\alpha$ (A E) die Tangente an A B oder A B' in A sein. Da nun für $\alpha = 1$ $\delta = l$ wird, so muss die Linie A D gleich l sein; und da für $\alpha = 0$, $\delta = k$ ist, muss die Linie O E gleich k sein.

Mit Beobachtungswerten innerhalb der Verdünnung von P bis Q oder P' bis Q', die durch Fehler beeinflusst sind, wird die bestimmte Linie A' E' oder A'' E'' anstatt A E sein. Der Wert, den wir für k erhalten, wird also gleich O E' oder O E'' und für l = A' D oder A'' D sein.

Wenn P Q oder P' Q nicht weit von A entfernt ist, wird l im allgemeinen mit einer viel grösseren Genauigkeit als k bestimmt werden, und der Fehler bei seiner Bestimmung wird um so kleiner sein, je verdünnter die Lösungen sind, an denen die Beobachtungen angestellt werden und je genauer die Beobachtungen sind.

Infolge der weiten Grenze des Fehlers bei Beobachtung der Erniedrigung in sehr verdünnten Lösungen ist es leider nicht möglich, Beobachtungen anzuwenden, die den in der unmittelbaren Nähe von A liegenden Teilen der Kurve entsprechen.

Die Thatsache also, dass wir bei der Darstellung von Versuchskurven elektrisch bestimmte Ionisationskoeffizienten anwenden müssen, kann möglicherweise eine andere Fehlerquelle herbeiführen; bei den Verdünnungen jedoch, bei denen es möglich ist, genaue Erniedrigungsbeobachtungen zu machen, wird der durch den Unterschied zwischen den elektrisch bestimmten und den thatsächlichen Koeffizienten wahrscheinlich klein sein.

Während daher die Bestimmung der Erniedrigung der freien Ionen aus dem gefundenen Werte für l durch einen bedeutenden Fehler beeinflusst wird, ist es von Interesse zu untersuchen, wie sie sich für die untersuchten Elektrolyten gestalten.

Die folgende Tabelle III enthält die Werte von k und l für die oben erwähnten Elektrolyte und die aus diesen Werten enthaltenen Erniedrigungskonstanten für die nichtgetrennten Moleküle und die freien Ionen.

Bei den Sulfaten, bei denen die Lösungen sehr verdünnt sind, ist angenommen, dass sie sich in drei freie Ionen trennen, obwohl man durch die positiven Differenzen bei den Sulfaten in Tabelle I vermuten könnte, dass die Trennung in zwei freie Ionen erfolgt ist.

Tabelle III.

| Elektrolyt | Ionisations-Konstante | | Erniedrigungs-Konstanten für | |
|---|---|---|---|---|
| | k | l | Nicht getrennte Moleküle | Freie Ionen |
| K Cl | 2.032 | 3.682 | 2.032 | 1.841 |
| Na Cl | 2.071 | 3.741 | 2.071 | 1.871 |
| H Cl (1. Reihe) | 1.564 | 3.664 | 1.564 | 1.832 |
| H Cl (2. Reihe) | 1.433 | 3.700 | 1.433 | 1.850 |
| $K_2SO_4$ | 1.097 | 2.780 | 2.194 | 1.853 |
| $Na_2SO_4$ | 1.098 | 2.812 | 2.196 | 1.875 |
| $H_2SO_4$ | 0.881 | 2.746 | 1.762 | 1.831 |

Wie aus obigem zu ersehen, müsste man erwarten, dass die Werte der durch Moleküle hervorgerufenen Erniedrigung vom Teilstrich(?) weit entfernt sind, während diejenigen für die freien Ionen sich näher befinden mussten. Man gewahrt sogleich, dass die letzteren fast genau denselben Wert haben, welchen man vom theoretischen Standpunkte bei genauer Beobachtung erwarten musste.

Interessant ist, dass die für Chlorkalium und Chlornatrium erhaltenen Werte mit Raoult's Resultaten genau übereinstimmen, obgleich sie mittels einer ganz verschiedenen Methode gewonnen sind, die eine Anwendung der Ionisationskoeffizienten nicht zulässt.

Dieser ausgezeichnete Experimentator machte eine Reihe von Erniedrigungsbeobachtungen an verdünnten Lösungen dieser Elektrolyte, und durch graphische Darstellung seiner Molekular-Erniedrigungen

in Verbindung mit den Erniedrigungen selbst erhielt er Kurven, die in der Gegend grosser Verdünnung eine starke Krümmung zeigten.

Durch Verlängerung dieser Kurven bis zum Schnitt mit der Achse der Molekular-Erniedrigung fand er, dass die letztere für unendliche Verdünnung 36,8 für Chlorkalium und 37,2 für Chlornatrium betrug.

Es wird gewöhnlich aus der Analogie der Ergebnisse der Beobachtungen an Nicht-Elektrolyten verschiedener Art und Zusammensetzung angenommen, dass die durch alle Moleküle in verdünnten Lösungen erzeugte Erniedrigung dieselbe ist, welches auch die Substanz sei oder ob nicht getrennte Moleküle oder freie Ionen vorhanden sind.

Bei der Annahme, dass die Erniedrigungskonstanten für nichtgetrennte Moleküle und freie Ionen bei allen Elektrolyten dieselben sind, können wir die obigen Bestimmungen anwenden, um noch genauere Werte derselben zu erhalten. Denn einige der bei der Bestimmung der k und l entstandenen Fehler sind sowohl positiv wie negativ.

Die geraden Linien, welche die Versuchskurven in der äussersten Verdünnung darstellen, können sowohl zu hoch als zu niedrig sein und eine zu grosse oder zu kleine Neigung nach der Erniedrigungsachse haben.

Fehler, die aus der Unreinheit des Wassers, der Ionisation des Wassers selbst und der Anwendung der elektrisch bestimmten Ionisationskoeffizienten können oder können auch nicht dem Zeichen nach so veränderlich sein.

Da jedoch die ersteren Fehlerquellen wahrscheinlich die hauptsächlichsten sind, werden die durchschnittlichen Werte der entsprechenden Erniedrigungkonstanten der obigen Tabelle eine genauere Annäherung an die wahren Werte geben, wenn es allgemeine Werte giebt und keine individuellen Bestimmungen.

Als Durchschnittswert für die Erniedrigungskonstante ergiebt sich für nichtgetrennte Moleküle 1,895 und für freie Ionen 1,850.

Bei der weiteren Annahme, dass die Erniedrigungskonstanten für nichtgetrennte Moleküle und freie Ionen dieselben sind, würde der allgemeine Wert für die letzteren gefunden sein, da er durch den kleineren Fehler weniger beeinflusst wird.

Von Interesse ist es, dass die Erniedrigungskonstante — für nichtgetrennte Moleküle und freie Ionen als dieselbe angenommen — für alle Elektrolyte den Wert 1,85 hat, weil man diesen angenäherten Wert sowohl auf Grund theoretischer Betrachtungen als auch der Ergebnisse der Beobachtungen an Nicht-Elektrolyten zu finden erwartet. Es ist indessen deshalb von Interesse, da er eher den Wert der oben angewandten Methode als den Wert des Resultats angiebt. Bei durchgehender Anwendung würden die obigen Beobachtungen ein etwas abweichendes Resultat ergeben; denn bei der Bestimmung des durchschnittlichen Wertes haben wir angenommen, dass alle individuellen Bestimmungen denselben Einfluss haben. Augenscheinlich haben sie aber verschiedenen Einfluss. Es ist kaum der Mühe wert, ihre gegenseitige Zuverlässigkeit zu schätzen, weil es bei keiner Untersuchung, die eine genaue Bestimmung der Erniedrigungskonstanten durch obige Methode ergeben soll, notwendig sein würde, unsere ganzen Kenntnisse über die Erniedrigung des Gefrierpunktes durch Elektrolyte in Betracht zu ziehen.

Das Resultat ist indessen insofern interessant, als es scheint, dass die oben angewandte Methode uns ein Mittel in die Hand giebt, die irreführende Vielheit der Beobachtungen zu vereinfachen, welche sich in diesem Teil der experimentellen Untersuchung anhäufen.

Man fand es praktisch für unmöglich, Werte der Erniedrigungskonstanten für verschiedene Elektrolyte und infolgedessen die Bestimmung seines Wertes unter der Annahme, dass er einen allgemeinen Wert hat, dadurch zu erhalten, dass man die Beobachtungen bis zur äussersten Verdünnung erstreckte, wegen der grossen prozentualen Fehler, denen derartige Beobachtungen unterworfen sind.

Die obige Methode scheint uns aber in den Stand zu setzen, eine angenäherte Lösung der Frage mittels Beobachtungen an verdünnten Lösungen zu erhalten, bei denen die Bestimmungen der Erniedrigung genau ausgeführt werden können.

# LEITUNGSWIDERSTAND BEZW. -VERMÖGEN VON METALLEN, LEGIERUNGEN UND GELÖSTEN ELEKTROLYTEN.

Von *Rudolf Mewes.* (Schluss.)

## II. Abhängigkeit des elektrischen Leitungsvermögens von der Temperatur.

Bevor ich auf die Ableitung des Gesetzes der Veränderung des elektrischen Leitungsvermögens mit der Temperatur eingehe, sind kurz die von früheren Forschern bereits aus den Beobachtungen abgeleiteten Ergebnisse zu besprechen. Was zunächst die hierher gehörigen Arbeiten älterer Forscher anbetrifft, so ist in erster Linie darauf hinzuweisen, dass bereits Clausius auf Grund der Untersuchungen von Arendtsen über den galvanischen Leitungswiderstand der Metalle bei verschiedenen Temperaturen die Vermutung ausgesprochen hat, dass der Leitungswiderstand der einfachen Metalle im festen Zustande der absoluten Temperatur nahezu proportional sei, also für 1° C. im Mittel 0,0037 betrage (cf. Pogg. Ann. Bd. 104, S. 650, 1858). Die Berechtigung dieser Vermutung hat Werner v. Siemens in seiner im Jahre 1861 in Poggendorffs Annalen veröffentlichten Abhandlung über die Widerstandsmasse und die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes der Metalle von der Temperatur nachgewiesen und die vorhandenen Abweichungen bei einzelnen festen Metallen als Folgen von Verunreinigungen erklärt. Die Ansicht desselben, dass auch das Quecksilber, welches im flüssigen Zustande eine entschiedene Ausnahme macht, im starren Zustande und in genügendem Abstande vom Schmelzpunkte sich in seinem Verhalten betreffs des Leitungswiderstandes den anderen Metallen anschliessen werde, ist durch die bekannten, nur wenig von einander abweichenden Beobachtungen Dr. Grunmachs und Dr. Webers über das Leitungsvermögen des festen Quecksilbers bestätigt worden. In der That ist nicht nur nach den Beobachtungen von Arendtsen, sondern auch nach denjenigen von Siemens, Matthiessen, Benoit und Lorenz die Abnahme der galvanischen Leitungsfähigkeit für 1 G. im Mittel 0,0037, ein Wert, der nahe mit dem Ausdehnungskoeffizienten der dem Mariotte Gay-Lussac'schen Gesetze folgenden Gase übereinstimmt. Die theoretische Erklärung und Begründung dieser Uebereinstimmung ist meines Wissens, wenn man von meinen Arbeiten in der »Elementaren Physik des Aethers« absieht, bisher noch nicht gegeben worden. Dieselbe ergiebt sich jedoch, wie ich a. a. O. gezeigt habe, ohne weiteres aus dem Nachweise, dass die Elektrizität ebenso wie die Wärme und das Licht eine Wellenbewegung des Aethers ist. Denn nach dieser Anschauung ist der Aether der Träger der elektrischen Schwingungen; derselbe füllt aber nur den zwischen den einzelnen Körpermolekülen befindlichen Raum aus; folglich kann auch nur dieser Zwischenraum, die eigentliche Wirkungssphäre der elektrischen Wellen, im wesentlichen den Widerstand bedingen, den dieselben beim Durchgang durch die Metalle erleiden. Die Veränderung des galvanischen Leitungswiderstandes wird demnach der Zwischenvolumänderung des leitenden Metalles direkt proportional sein müssen. Am Schluss des ersten Abschnittes war jedoch das Ergebnis gefunden worden, dass das Leitungsvermögen der brechenden Kraft $n^2 - 1$ direkt proportional ist; demnach muss der Widerstand der brechenden Kraft umgekehrt proportional sei, und folglich auch mit Rücksicht auf die vorstehenden Ausführungen auch das Zwischenvolumen der brechenden Kraft umgekehrt proportional sein. Kennt man das Gesetz, nach welchem eine der Grössen, Zwischenvolumen, brechende Kraft, Leitungsvermögen oder Leitungswiderstand, sich mit der Temperatur ändert, so hat man nach den entwickelten Schlussfolgerungen der Vibrationstheorie auch ohne weiteres das Gesetz der Aenderung aller dieser Grossen mit der Temperatur. Nun habe ich bereits mehrfach gezeigt, dass das Zwischenvolumen und die brechende Kraft nach den genauesten Beobachtungen dem soeben abgeleiteten Gesetze gehorchen, dass nach den oben angeführten Versuchen von Arendtsen, Siemens, Matthiesen, Grunmach und Weber auch der Leitungswiderstand sich ähnlich wie das Volumen nach dem nur näherungsweise giltigen Gay-Lussac'schen Gesetze mit der Temperatur ändert.

Es liegt somit die Vermutung sehr nahe, dass diese Grössenänderung bei den genaueren Gesetzen über das Zwischenvolumen und die brechende Kraft, welche ich kürzlich in der »Elektrochemischen Zeitschrift« in Hft. 10 d. VII. Jhrg. abgeleitet und durch die Beobachtungen von den niedrigsten bis zu den

höchsten Temperaturen als richtig nachgewiesen habe, den Forderungen der Theorie erst recht entsprechen wird. In der genannten Arbeit betonte ich bereits mit Bezugnahme auf die Dewar-Flemming'schen Versuche über die Widerstandsänderung der Leiter mit abnehmender Temperatur (a. a. O. S. 223 r. Sp. unten), dass auch die Widerstandsänderung der Leiter mit abnehmender Temperatur nach einer dem von mir gefundenen Spannungsgesetz ganz gleichen Formel erfolgt.

Das Zwischenvolumengesetz lautet:

$$v_t - x = (v_0 - x)(1 + \alpha)^{T_t - T_0} \qquad 27)$$

demgemäss würde sich für den Leitungswiderstand das Gesetz

$$W_t = W_0 (1 + \alpha)^{T_t - T_0} \qquad 28)$$

und für das Leitungsvermögen das umgekehrte Verhältnis, d. h.

$$L_t = L_0 (1 + \alpha)^{-(T_t - T_0)} = L_0 (1 - \alpha)^{T_t - T_0} \qquad 29)$$

ergeben. Damit würde dann auch gut übereinstimmen, dass nach den vorhandenen Versuchen von v. Lang auch die brechende Kraft nach einer ganz gleichen Exponentialformel sich ändert, nämlich die Gleichung

$$n_t^2 - 1 = (n_0^2 - 1)(1 + \alpha)^{-(T_t - T_0)} = (n_0^2 - 1)(1 - \alpha)^{T_t - T_0}$$

besteht. Die nachfolgenden aus dem bekannten Tabellenwerk von Landot und Börnstein entnommenen Versuchszahlen beweisen, dass der elektrische Leitungswiderstand bezw. das elektrische Leitungsvermögen sich thatsächlich durch die oben abgeleiteten Formeln gesetzmäsig mit grosser Annäherung darstellen lässt, während die Lang'schen Brechungsexponenten der Exponentialformel 30 entsprechende Werte für die brechende Kraft ergeben.

Brechende Kraft der Luft.

| t | n | $n_t^2 - 1$ | $\frac{T_t}{T_0}$ | $n_0^2 - 1 = (1+\alpha)^{T_t - T_0}$ | $n_t^2 - 1 = 1{,}00256^{T_t - T_0}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 1,0002945 | 0,0005890 | 1 | 1 | 1 |
| 10° | 857 | 714 | 1,036 | 1,034 | 1,026 |
| 20 | 773 | 546 | 1,072 | 1,062 | 1,053 |
| 30 | 695 | 390 | 1,109 | 1,093 | 1,080 |
| 40 | 621 | 242 | 1,145 | 1,123 | 1,108 |
| 50 | 551 | 102 | 1,181 | 1,154 | 1,136 |
| 60 | 487 | 0,0004977 | 1,21 | 1,184 | 1,166 |
| 70 | 427 | 854 | 1,254 | 1,213 | 1,196 |
| 80 | 371 | 742 | 1,29 | 1,242 | 1,227 |
| 90 | 321 | 642 | 1,327 | 1,269 | 1,259 |
| 100 | 275 | 550 | 1,366 | 1,295 | 1,292 |

Tabelle über den Leitungswiderstand der Leiter.

| Leiter | Temperatur | Lösungswiderstand beob. | $\frac{L_0}{L_t}$ | ber. $\frac{L_0}{L_t}$ | log. $(1+\alpha)$ ber. aus $(1+\alpha)\,T_t - T_0 = \frac{L_0}{L_t}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Quecksilber | − 30 | 1,027 | 1 | 1 | |
| | + 20 | 0,9831 | 1,0446 | 1,0472 | 0,00038 |
| | + 10 | 0,99105 | 1,0365 | 1,0375 | 0,00039 |
| | + 20 | 0,98214 | 1,0456 | 1,0472 | 0,000387 |
| | 25 | 0,9770 | 1,051 | 1,0520 | 0,000393 |
| | 50 | 0,9546 | 1,075 | 1,0764 | 0,0003926 |
| | 100 | 0,9106 | 1,128 | 1,1272 | 0,0004025 |
| | | 0,9111 | 1,127 | 1,1272 | 0,0003993 |

| Leiter | Temperatur | Lösungswiderstand | beob. $\frac{L_0}{L_t}$ | ber. $\frac{L_0}{L_t}$ | log. $(1+a)$ ber. aus $(1+a)^{T_1-T_0}=\frac{L_0}{L_t}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 150 | 0,8678 | 1,183 | 1,183 | 0,0004054 |
| | | 0,8691 | 1,182 | 1,183 | 0,00040343 |
| | 200 | 0,8276 | 1,241 | 1,236 | 0,0004077 |
| | | 0,8232 | 1,248 | 1,236 | 0,0004183 |
| | 225 | 0,8069 | 1,273 | 1,2589 | 0,0004111 |
| | 250 | 0,7798 | 1,317 | 1,2658 | 0,000426 |
| | 300 | 0,7367 | 1,4 | 1,3552 | 0,000443 |
| | 350 | 0,6944 | 1,479 | 1,4191 | 0,000447 |
| | | | | Mittel rund | 0,000400 |
| Aluminium | 0° | 20,97 | 1 | 1 | |
| | 100° | 16,15 | 1,3 | 1,3 | 0,0011139434 |
| Antimon | 0° | 2,053 | 1 | 1 | |
| | 100° | 1,421 | 1,44 | 1,319 | 0,001583625 |
| | 450° | 0,59 | 3,5 | 3,50 | 0,0012023 |
| Cadmium | 0° | 13,46 | 1 | 1 | |
| | 100° | 9,50 | 1,417 | 1,3 | 0,0015137 |
| | 318° | 5,69 | 2,367 | 2,367 | 0,001114 |
| Kobalt | 0° | 9,685 | 1 | 1 | |
| | 100° | 7,823 | 1,238 | 1,214 | 0,0009272 |
| | 200° | 5,892 | 1,474 | 1,474 | 0,000842 |
| Wismut rein | 0° | 0,4277 | 1 | 1 | |
| | 23° | 0,4305 | 0,994 | 1,014 | |
| | 50° | 0,4031 | 1,061 | 1,03 | 0,00514 |
| | 100° | 0,4042 | 1,058 | 1,06 | 0,000245 |
| | 150° | 0,3680 | 1,162 | 1,09 | 0,000434 |
| | 271° | 0,3642 | 1,174 | 1,174 | 0,000265 |
| Zinn | 0° | 8,726 | 1 | 1 | |
| | 100° | 6,091 | 1,433 | 1,35 | 0,001562 |
| | 226,5 | 4,488 | 1,94 | 1,94 | 0,0013 |
| 50 Fe + 50 Ni | 0° | 2,61 | 1 | 1 | |
| | 200° | 1,502 | 1,738 | 1,3 | 0,0012 |
| | 600° | 0,9387 | 2,78 | 2,00 | 0,00073 |
| | 1000° | 0,8835 | 2,95 | 2,95 | 0,00050 |
| Platin | — 78,2° C. | 1 : 3,687 | 1 | 1 | |
| | + 0,7 | 1 : 5,338 | 1,45 | 1,362 | 0,00177 |
| | + 25,7 | 1 : 5,857 | 1,60 | 1,502 | 0,00197 |
| | + 51,4 | 1 : 6,388 | 1,74 | 1,661 | 0,00186 |
| | + 75,3 | 1 : 6,859 | 1,86 | 1,824 | 0,00176 |
| | + 99,1 | 1 : 7,337 | 2,0 | 2,0 | 0,00170 |

Die in der vorstehenden Tabelle zusammengestellten Werte des Leitungswiderstandes von Metallen und Metalllegierungen beweisen, dass das alte Clausius'sche Gesetz, die elektrischen Widerstände seien der absoluten Temperatur umgekehrt proportional, nicht richtig ist, sondern die Aenderung des Leitungswiderstandes durch die von mir abgeleitete Exponentialformel mit genügender Annäherung wiedergegeben wird. Wollte man vollständige Uebereinstimmung zwischen der Theorie und der Beobachtung erhalten, so müsste man entsprechend der genaueren Strahlungsgleichung

$$S_t = S_o (1 + \alpha - \beta [T_t - T_o])^{T_t = T_o}$$

eine solche Exponentialformel mit zwei Konstanten $\alpha$ und $\beta$ benutzen. Da jedoch die Konstante $\beta$ durchweg sehr klein ist, bei dem vollständig reinen Quecksilber die einfachere Formel für das Temperaturintervall von $-30^0$ bis $+350^0$ mit den Beobachtungen fast vollständig übereinstimmende Resultate liefert, so halte ich es für überflüssig, für die übrigen Metalle, bei denen die Reinheit fraglich und die Zahl der Beobachtungen eine zu geringe ist, diese höchst umständliche Rechnung durchzuführen, zumal da zu erwarten steht, dass durch planmässige Versuche wie beim Quecksilber die einfache, der Zinseszinsformel entsprechende Exponentialformel sich als in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen erweisen dürfte.

Es bleibt nunmehr noch übrig, das Gesetz betreffs der Aenderung des Leitungswiderstandes auch für Elektrolyte zu prüfen.

Diese Aufgabe würde sich in bequemer Weise dadurch lösen lassen, dass man einfach die Richtigkeit der aufgestellten Formel an den Beobachtungen über die Aenderung des Widerstandes der Elektrolyte mit steigender Temperatur prüft; diese Art der Behandlung dieses so wichtigen Problemes besitzt aber den grossen Nachteil, dass man über das eigentliche Wesen des Widerstandes keine mechanisch verständliche Erklärung erhält und insbesondere keinen Anhaltspunkt zur Begründung der eigentümlichen Erscheinung bekommt, warum bei den Elektrolyten im Gegensatz zu den Leitern der Widerstand mit steigender Temperatur kleiner wird. Ausserdem wird es nach dieser Betrachtungsweise nicht leicht werden, zwischen den Erscheinungen des elektrischen Widerstandes und den Vorgängen der Elektrolyse, welche zweifellos in engster Beziehung zu einander stehen, einen gesetzmässigen Zusammenhang aufzufinden und damit auch zugleich von der Elektrochemie aus das mechanische Band zwischen den rein physikalischen und rein chemischen Vorgängen zu erfassen und die beiden so lange getrennten Wissenszweige auf Grund allgemeiner mechanischer Grundsätze wieder zu vereinigen. Um dies allgemeinere Ziel zu erreichen, gehe ich daher nochmals auf die in der Einleitung bereits erwähnten Anschauungen über die Konstitution der Materie, d. h. auf die molekulare Beschaffenheit des Stoffes oder besser auf die Wirkungen der Molekularkräfte zurück, da ja, im Grunde genommen, die elektrischen Vorgänge ebenfalls nur auf das Zusammenwirken der elektrischen Schwingungen mit den Molekularkräften hinauskommen.

Die Molekularphysik sieht bekanntlich die verschiedenen Körper als ein Aggegrat diskreter Teilchen, der physikalischen Moleküle, an und sucht auf Grund dieser Anschauung unter Zuhilfenahme der Voraussetzung, dass zwischen den einzelnen Molekülen Anziehungs- und Abstossungskräfte wirken, die Aggregatzustände der Körper, die grössere oder geringere Elastizität und Festigkeit der Stoffe und die davon abhängigen Erscheinungen zu erklären.

Wunderbarer Weise haben die Thatsachen die Forscher zu der Schlussfolgerung gezwungen, dass die zwischen den Molekülen thätigen Kräfte, entgegen der allgemeinen Massenanziehung, der Elektrizität und dem Magnetismus, nicht lediglich von der Masse und dem Abstande der Moleküle, sondern auch von der Natur derselben abhängig sind, und dass neben den Kohäsionskräften auch davon wesentlich verschiedene Repulsivkräfte wirksam werden.

Dieser Dualismus der Kräfte sowohl wie auch in noch viel höherem Grade jene verschiedenen Arten der Kohäsionskraft stehen im krassen Widerspruch mit dem immer weiter um sich greifenden Prinzip von der Einheit der Naturkraft, welche sich wohl in verschiedenen Formen äussern, aber ihrem innern Wesen nach immer nur eine sein kann. Die verschiedenen Molekularkräfte sind gleichsam ein Notbehelf und werden nur aus Mangel eines Besseren geduldet, da sie die in der Natur sich zeigenden Thatsachen blos aussprechen, ohne sie gesetzlich zu erklären. Die ältere Hypothese ist daher durch die überall in der exakten Naturforschung giltige Vibrationstheorie zu ersetzen; vor allen Dingen muss man aber auf Grund der letzteren, statt wie dies früher geschehen ist, je nach der verschiedenen Kohäsion der einzelnen Körperteilchen die drei Aggegratzustände zu unterscheiden, die-

selben und die dafür giltigen Gesetze vielmehr als eine Folge der ausgesandten Wellenmengen nachweisen.

Bei den tropfbar flüssigen Substanzen ist bekanntlich die Kohäsion geringer als bei den festen, aber grösser als bei den gasförmigen. Die Grösse dieser Kräfte ist bei den Flüssigkeiten durch genaue Experimente bestimmt worden. Icb behaupte nun, dass dieselben durch die von Molekül zu Molekül strömenden Wellen bedingt und bestimmt werden. Ist dies richtig, so müssen die brechenden Krafte der einzelnen Substanzen den Kohasionskräften derselben direkt proportional sein. Da nun die festen Körper im allgemeinen grössere Brechungsexponenten und somit auch grössere brechende Krafte als die flüssigen Substanzen besitzen, so müssen die Kohäsionskrafte der festen Körper grösser als diejenigen der flüssigen sein; ja, es muss sogar die Anziehung, welche die Moleküle des festen Körpers auf diejenigen der Flussigkeit ausüben, grösser sein, als diejenigen der Flüssigkeitsmoleküle untereinander. In der That bestätigt die Beobachtung diese Folgerung der Theorie; denn wirklich ist beispielsweise die Adhäsion des Wassers an einem Glasstabe grösser, als die Kohäsion der Wasserteilchen untereinander. Taucht man nämlich ein reines Glasstäbchen ins Wasser und zieht es dann heraus, so sieht man, dass eine Wasserschicht an demselben haftet. Hält man dasselbe vertikal, so sammelt sich an seinem unteren Ende ein Tropfen an, der nicht herabfällt, sondern der Wirkung der Schwere entgegen an dem Stäbchen haften bleibt. Diese einzige Thatsache beweist das Vorhandensein der Adhäsion des flussigen Körpers an dem festen, wie auch das der Kohäsion der einzelnen Teile der Flüssigkeit. Denn die zunächst am Glase anhängende Wasserschicht wird durch die Adhäsion des Wassers am Glase getragen und der übrige Teil des Tropfens durch die Kohäsion der Wassermoleküle. Da also der Tropfen entgegen der Schwere getragen wird, so muss in diesem Falle sowohl die Kohäsion der Flussigkeit als auch die Adhäsion derselben am Glase grösser als die Wirkung der Schwere sein. Der Versuch zeigt aber ferner, dass die Adhäsion des Wassers am Glase grösser ist, als die Kohäsion der Wasserteilchen untereinander, denn beim Herausziehen des Stabes aus dem Wasser wurden die an dem Stabe haftenden Wassermoleküle von ihren Nachbarmolekulen losgerissen, mit welchen sie durch die Kohäsion zusammenhingen. Indessen ist dies nicht immer der Fall. Das bemerkenswerteste Beispiel für die entgegengesetzte Erscheinung bietet das Quecksilber, das an einem eingetauchten Glasstabe beim Herausziehen desselben nicht haften bleibt. Gleichwohl aber adhäriert das Quecksilber stärker am Glase als das Wasser, wie die von Gay Lussac mit Glasplatten angestellten Versuche beweisen.

Die soeben angeführten Thatsachen stimmen mit den Folgerungen der Undulationstheorie überein; die brechende Kraft des Glases (1,75) ist grösser als diejenige des Wassers (0,775), sodass die Adhäsion der Wassermolekule an dem Glasstabe grösser sein muss, als die Anziehung der Wassermolekule untereinander. Hingegen ist die brechende Kraft des flüssigen Quecksilbers gleich 3, während diejenige des Glases gleicb 1,75 ist; folglich muss die Kohäsion der Quecksilberteilchen der Wirklichkeit entsprechend grösser sein, als die Adhasion derselben an der Glasplatte.

Aus der Wellentheorie folgt ferner, dass die Metalle, da sie fast ohne Ausnahme eine grössere brechende Kraft als das flüssige Quecksilber besitzen, von demselben benetzt werden, also die Molekule desselben stärker anziehen, als sie untereinander koharieren. Hierauf ist auch die bekannte Thatsache zuruckzuführen, dass Quecksilber sich mit sämtlichen Metallen legieren lässt. In gleicher Weise erklärt sich das Vermischen bezw. das Nichtvermischen der Flussigkeiten. Indessen haben diese allgemeinen Angaben nur geringe Beweiskraft; grössere Beachtung verdienen erst quantitativ genaue Zahlenangaben.

Nun lasst sich der gesetzliche Zusammenhang der Kohäsionskraft mit der brechenden Kraft oder dem Leitungsvermögen, da ja letzteres nach den Ausführungen im ersten Abschnitt der brechenden Kraft direkt proportional ist, für flussige Substanzen mittels der zahlreichen Bestimmungen nachweisen, welche Quincke über die Grösse der Kohäsion geschmolzener Elemente und Verbindungen angestellt hat. Bemerkenswert ist, dass Quincke durch seine Studien über die kapillaren Erscheinungen bereits zu der Ansicht gelangte, dass dieselben nicht durch Molekularanziehung, sondern besser durch eine Spannung zu erklären ist, welche in der Oberflache der Flussigkeit wie in einer gespannten Membran vorhanden sind und an allen Stellen dieser Oberfläche denselben Wert hat, wenn die Flüssigkeit von demselben Körper begrenzt ist. Diese Auffassung spricht sehr zu Gunsten der Erklärung der Kohäsion auf Grund der Wellenbewegung; denn sind die von der Flussigkeit ausgehen-

den Wellen die Ursache der Kohäsion, so müssen dieselben ebenso wie die elektrischen Wellen und genau nach denselben Gesetzen in der Oberflächenschicht eine Spannung hervorrufen, welche ebenso wie die elektrische Spannung der brechenden Kraft und damit auch dem Leitungsvermögen direkt proportional ist. Die durch die Wellen bewirkten Oberflächen müssen Niveauflächen, d. h. Flächen gleichen Druckes sein, wenn die Flüssigkeit von demselben Körper umgrenzt wird.

Aendert man die Spannung der Moleküle untereinander etwa durch Rotation, wie es Plateau bei seinen Versuchen gethan hat, so muss sich die Spannkraft mit der Centrifugalkraft ausgleichen. Die Theorie ergiebt in diesem Falle, dass die Gleichgewichtsfigur ein abgeplattetes Rotationsellipsoid wird. Plateau hat durch seine Experimente bewiesen, dass rotierende Flüssigkeitstropfen unter dem Einfluss jener beiden Kräfte wirklich eine solche Gestalt annehmen. Da übrigens bereits Thomas Young im Jahre 1804 mit Hilfe der Spannungstheorie die drei Hauptsätze der Kapillarität gefunden hat, und die Versuche von G. Hagen, Plateau und von Mensbrügge mit dünnen Flüssigkeitsmembranen die Spannung in der Oberfläche der Flüssigkeiten zur Anschauung gebracht haben, so wird man dieser Art der Betrachtung, wenn es gelingt, für die ihrem Wesen nach ebenfalls noch transscendente Spannung eine einleuchtende mechanische Erklärung aufzufinden, vor der älteren von Laplace und Poisson gelieferten Erklärung der Kohäsion durch in unmerklicher Entfernung wirkende anziehende Kräfte unbedingt den Vorzug geben müssen, zumal die Bezugnahme auf die Spannung einen bestimmten physikalischen Begriff anstatt der immerhin unbekannten Molekularkräfte oder Molekularfunktionen einführt. Die Ursache der Spannung ist nach der bereits oben aufgestellten Ansicht die von der Flüssigkeit ausströmende Wellenbewegung; die Spannung ist also auf einen rein mechanischen Vorgang zurückgeführt.

Dass nun thatsächlich die Spannung der Flüssigkeitsoberfläche eine Folge der ausstrahlenden Wellenbewegung ist, beweist die Proportionalität zwischen der Oberflächenspannung und der brechenden Kraft oder dem Leitungsvermögen der kohärierenden Flüssigkeiten, wie sie in nachstehender Tabelle zu Tage tritt. Die Kohäsionskräfte sind von Quincke beobachtet worden, während die elektrischen Leitungsfähigkeiten aus Wiedemann's Elektrizitätslehre entnommen sind. In der Kolonne 6 sind die spezifischen Gewichte der Flüssigkeiten bei der in der ersten Kolonne angegebenen Temperatur enthalten. Die vierte Zahlenreihe ist aus der dritten durch Division mit der Zahl 38,66 entstanden.

Noch deutlicher tritt der gesetzliche Zusammenhang zwischen der Kohäsion und den Gesetzen der Wellenbewegung bei den Aenderungen hervor, welche die Kohäsion der Elektrolyte bei steigender Temperatur erleidet. Es zeigt sich, dass auch hier ebenso wie oben bei den Leitern die aller Materie eigentümliche auf- bezw. absummende Arbeitsweise durch die Beobachtung sich nachweisen lässt. Auch hier giebt die bekannte Zinseszinsformel

$$a_t^2(1 + \alpha_,)^t = a_0^2$$

und

$$\alpha_t(1 + \alpha_{,,})^t = \alpha_0$$

wenn $a^2$ die spezifische Kohäsion und $\alpha$ die Oberflächenspannung bedeutet, die Beobachtungen mit grosser Genauigkeit wieder, wie nachstehende Tabelle beweist.

| Namen der Flüssigkeiten | Temperatur (°C.) | Spezifisches Gewicht (s) | Spezifische Kohäsionskraft $a^2 = H/s$ | Oberflächenspannung $\frac{H}{38,66} = \frac{a^2 s}{38,66}$ | Leitungsvermögen beobachtet | Leitungsvermögen berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pt | 2000 | 18,915 | 17,86 | 8,82 | — | 6,84 |
| Pd | 1950 | 10,8 | 25,26 | 7,08 | — | 9,9 |
| Fe | 1400 | 7,8 | 27,14 | 5,64 | — | 6,84 |
| An | 1200 | 17,099 | 11,71 | 5,22 | — | 4,76 |
| Zn | 360 | 6,9 | 25,42 | 4,56 | 4,31 | 3,7 |
| Cd | 320 | 8,394 | 16,84 | 3,66 | 4,64 | 3,4 |
| Su | 230 | 7,144 | 16,75 | 3,12 | 3,31 | 3,4 |
| Hg | — 40 | 13,596 | 8,646 | 3,06 | 3,1 | 3,1 |
| Pb | 330 | 10,952 | 8,339 | 2,382 | 1,7 | 2,4 |
| Ag | 1000 | 10,00 | 8,55 | 2,22 | — | 3,8 |
| Bi | 265 | 9,71 | 8,02 | 2,03 | 1,21 | 2,3 |
| Sb | 432 | 6,57 | 7,635 | 1,302 — | 1,39 | — |

## I. Capillardepression von Quecksilber, Wasser, Natronlauge in Glasröhren. (Mendelejeff, Gutkowski und Kohlrausch.)

| Stoffe | Durchmesser der Röhre mm | Höhe des Meniscus in mm | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0,4 | | 0,6 | | 0,8 | | 1,0 | | 1,2 | | 1,4 | | 1,6 | | 1,8 | |
| | | beob. | ber. | beob. | ber. | beob. | ber. | beob. | ber. | beob. | ber. | beob. | ber. | beob. | ber. | beob. | ber. |
| Quecksilber | 4 | 0,83 | 0,83 | 1,22 | 1,22 | 1,54 | 1,54 | 1,98 | 1,98 | 2,37 | | | | | | | |
| | 5 | 0,47 | 0,48 | 0,65 | 0,73 | 0,86 | 1,004 | 1,19 | 1,29 | 1,45 | | 1,80 | | | | | |
| | 6 | 0,27 | 0,275 | 0,41 | 0,44 | 0,56 | 0,65 | 0,78 | 0,84 | 0,98 | | 1,21 | | 1,43 | | | |
| | 7 | 0,18 | 0,16 | 0,28 | 0,27 | 0,40 | 0,43 | 0,53 | 0,55 | 0,67 | | 0,82 | | 0,97 | | 1,13 | |
| | 8 | | | 0,20 | 0,16 | 0,29 | 0,28 | 0,38 | 0,36 | 0,46 | | 0,56 | | 0,65 | | 0,77 | |
| | 9 | | | 0,15 | 0,10 | 0,21 | 0,18 | 0,28 | 0,23 | 0,33 | | 0,40 | | 0,46 | | 0,52 | |
| | 10 | | | | | 0,15 | 0,12 | 0,20 | 0,15 | 0,25 | | 0,29 | | 0,33 | | 0,37 | |
| | 11 | | | | | 0,10 | 0,08 | 0,14 | 0,10 | 0,18 | | 0,21 | | 0,24 | | 0,27 | |
| | 12 | | | | | 0,07 | 0,05 | 0,10 | 0,06 | 0,13 | | 0,15 | | 0,18 | | 0,19 | |
| | 13 | | | | | 0,04 | 0,03 | 0,07 | 0,04 | 0,10 | | 0,12 | | 0,13 | | 0,14 | |

| Durchmesser der Röhre mm | Wasser | | Natronlauge mit 7% NaOH | | Quecksilber | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | beob. (Bunsen) | ber. (Mewes) | beob. (Bunsen) | ber. (Mewes) | beob. (Bunsen) | ber. (Mewes) |
| 14 | 1,10 | 1,10 | 0,70 | 0,70 | 0,57 | 0,57 |
| 15 | 1,03 | 1,04 | 0,63 | 0,64 | 0,53 | 0,51 |
| 16 | 0,97 | 0,99 | 0,57 | 0,58 | 0,48 | 0,46 |
| 17 | 0,91 | 0,93 | 0,51 | 0,53 | 0,44 | 0,41 |
| 18 | 0,87 | 0,88 | 0,47 | 0,48 | 0,38 | 0,37 |
| 19 | 0,84 | 0,83 | 0,44 | 0,44 | 0,32 | 0,33 |
| 20 | 0,82 | 0,79 | 0,42 | 0,40 | 0,26 | 0,29 |
| 21 | 0,80 | 0,75 | 0,40 | 0,37 | 0,20 | 0,26 |

Kapillaritätskonstanten des Wassers, Alkohols und Aethers.

($\alpha = \frac{a^2 s}{2}$, $a^2$ spezifische Kohäsion, $\alpha$ Oberflaehenspannung.)

| Stoffe | Temperatur | qmm $a^2$ beob. (nach Landolt-Bornstein) | ber. (Mewes) | mg $\alpha$ beob. (nach Landolt-Bornstein) | ber. (Mewes) |
|---|---|---|---|---|---|
| Wasser | 0° | 15,4080 | 15,408 | 7,923 | 7,923 |
| | 10° | 15,1250 | 15,112 | 7,750 | 7,725 |
| | 20° | 14,8420 | 14,822 | 7,574 | 7,532 |
| | 30° | 14,5590 | 14,536 | 7,395 | 7,343 |
| | 40° | 14,2760 | 14,257 | 7,212 | 7,160 |
| | 50° | 13,9930 | 13,983 | 7,026 | 6,981 |
| | 60° | 13,7100 | 13,714 | 6,836 | 6,806 |
| | 70° | 13,4270 | 13,450 | 6,643 | 6,636 |
| | 80° | 13,1440 | 13,190 | 6,446 | 6,470 |
| | 90° | 12,8610 | 12,938 | 6,245 | 6,308 |
| | 100° | 12,5780 | 12,689 | 6,042 | 6,150 |

| Stoffe | Temperatur | $\frac{mg}{qmm}$ $a^2$ beob. (nach Landolt-Börnstein) | ber. (Mewes) | $\frac{mg}{mm}$ $\alpha$ beob. (nach Landolt-Börnstein) | ber. (Mewes) |
|---|---|---|---|---|---|
| Aether | 0° | 5,4335 | 5,4335 | 1,971 | 1,971 |
| | 5° | 5,3040 | 5,299 | 1,913 | 1,910 |
| | 10° | 5,1745 | 5,167 | 1,854 | 1,851 |
| | 15° | 5,0450 | 5,039 | 1,796 | 1,793 |
| | 20° | 4,9155 | 4,915 | 1,737 | 1,737 |
| | 25° | 4,7860 | 4,793 | 1,679 | 1,683 |
| | 30° | 4,6565 | 4,674 | 1,620 | 1,631 |
| | 35° | 4,5260 | 4,558 | 1,562 | 1,581 |
| Alkohol | 0° | 6,062 | 6,062 | 2,585 | 2,585 |
| | 10° | 5,920 | 5,913 | 2,488 | 2,486 |
| | 20° | 5,776 | 5,768 | 2,409 | 2,392 |
| | 30° | 5,633 | 5,626 | 2,321 | 2,300 |
| | 40° | 5,490 | 5,488 | 2,233 | 2,212 |
| | 50° | 5,347 | 5,353 | 2,145 | 2,128 |
| | 60° | 5,204 | 5,222 | 2,057 | 2,047 |
| | 70° | 5,061 | 5,094 | 1,969 | 1,969 |
| | 75° | 4,99 | 5,031 | 1,925 | 1,931 |
| | 78° | 4,948 | 4,993 | 1,898 | 1,908 |

Genau so, wie die Kohäsion bei den Kapillaritätserscheinungen mit der Temperatur in geometrischer Reihe, d. h. also stetig abmindernd, abnimmt, müssen auch alle Wirkungen, welche auf der Kohäsion der Körpermoleküle beruhen, nämlich die Dehnungs- und Torsionsmodule der festen Körper, die Zähigkeit der Flüssigkeiten und Gase etc., nach dem oben aufgestellten Exponentialgesetz abnehmen. Da die Umrechnung aller Beobachtungen, welche hierüber in den Tabellen von Landolt und Börnstein auf S. 277, 284 bis 302 zusammengestellt sind, zu viel Mühe verursachen und hier zu viel Platz beanspruchen würde, so beschränke ich mich auf die Umrechnung der Dehnungs- und Torsionsmodule für Eisen und Stahl nach den Formeln

$$E_t = E_0 (1 - \alpha)^t$$

bezw.

$$T_t = T_0 (1 - \alpha)^t$$

und auf den Hinweis, dass die Abhängigkeit der spezifischen Zähigkeit verdünnter wässeriger Lösungen von der Konzentration nach Arrhenius durch die Formel

$$Z = A^x$$

oder, da $A = (1 + \alpha)$ ist,

$$Z = (1 + \alpha)^x$$

wiedergegeben wird, wie die Beobachtungen in den Landolt'schen Tabellen auf S. 297 bestätigen. Die auf der S. 298 dieser Tabellen angeführten Werte für die Zähigkeit des Wassers beweisen, dass diese zwischen den Temperaturen von 0 bis 89° ebenfalls durch die Formel $Z_t = Z_0 (1 - \alpha)^t$ dargestellt wird.

Dehnungs- und Torsionsmodule für Eisen und Stahl.

| Temperatur | Eisen E (Pisani) beob. | E (Mewes) ber. $\alpha = 0,0002$ | T (Pisani) beob. | T (Mewes) ber. $\alpha = 0,0002$ | Stahl E (Pisani) beob. | E (Mewes) ber. $\alpha = 0,00045$ | T (Pisani) beob. | T (Mewes) ber. $\alpha = 0,00025$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 21483 | 21483 | 8108 | 8108 | 18518 | 18518 | 8290 | 8290 |
| 10° | 21463 | 21440 | 8091 | 8092 | 18500 | 18490 | 8272 | 8269 |
| 50° | 21364 | 21269 | 8023 | 8027 | 18416 | 18380 | 8196 | 8187 |
| 100° | 21212 | 21058 | 7934 | 7947 | 18232 | 18242 | 8094 | 8085 |
| 150° | 20895 | 20848 | 7855 | 7868 | 18052 | 18106 | 7947 | 7985 |
| 200° | 20458 | 20640 | 7784 | 7790 | 17820 | 17970 | 7846 | 7886 |
| 250° | 19871 | 20435 | 7732 | 7712 | 17593 | 17836 | 7713 | 7788 |
| 300° | 19175 | 20231 | 7706 | 7636 | 17372 | 17704 | 7585 | 7690 |

Dass auch die Leitungsfähigkeit der Elektrolyte mit der Temperatur nach der obigen Exponentialformel zunimmt, ergiebt sich aus den Beobachtungen von Kohlrausch, Grotrian, Vicentini u. a. über die Abhängigkeit der elektrischen Leitungsfähigkeit von der Temperatur bei wässerigen Säurelösungen; denn nach diesen Versuchen ist, wenn $k_0$ die Leitungsfähigkeit bei 0° ist, dieselbe bei t°

$$k_t = k_0 (1 + at + bt^2)$$

und somit auch, da a und b sehr kleine Zahlenwerte sind, nach einfacher mathematischer Annäherung

$$k_t = k_0 (1 + \alpha)^t,$$

wie ja von mir bereits mehrfach gezeigt worden ist (siehe »Kalender für Elektrochemiker«. Von Dr. A. Neuburger. 1897. S. 453 ff.).

Die gefundenen Zahlenwerte für die Leitungsfähigkeit der Elektrolyte lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass auch chemische Vorgänge dem aufsummenden bezw. abmindernden Wirkungsgesetze der Naturkräfte gehorchen. In der That hat der Chemiker C. F. Wenzel bereits im Jahre 1777 dieses Gesetz für gewisse chemische Vorgänge aus der Analogie mit mechanisehen Vorgängen hergeleitet. Derselbe ging von der Voraussetzung aus, dass die Menge der in der Zeiteinheit umgesetzten Stoffmenge oder die chemische Geschwindigkeit irgend einer Reaktion, wenn dieselbe aueh von sehr vielen einzelnen Umständen beeinflusst wird, vornehmlich der wirksamen Säure bezw. dem Gehalte derselben proportional ist. Wenzel, welcher auf Grund dieser Anschauung die chemische Verwandtschaft der Säuren zu den Metallen messen wollte, führte (s. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, S. 289/290, 1889) seine Versuche so aus, dass er die Oberflächen der Metallstücke, welche die Wirkung der Säuren erfahren sollten, gleich machte, wie er sich sagte, ferner die in einer gegebenen Zeit aufgelöste Metallmenge der Oberfläche proportional sein müsse.

Diese beiden Grundannahmen Wenzel's sind aber identisch mit denjenigen, aus welchen Dulong die Strahlungsformel fur die Wärme

$$Q = Q_0 e^{-\alpha t} = Q_0 (1 - \alpha)^t$$

abgeleitet hat. Bei gleicher Oberfläche erhält man den einfachen Satz der Mechanik, dass die Wirkung der wirksamen Masse proportional ist. Dieser Satz ist nun in der That, wie Berthollet in seinem berühmten Werke »Chemische Statik« gezeigt hat, der Grundsatz der chemischen Meehanik, von dem aus sich mit Hilfe der Vibrationstheorie eine sichere Brücke von den chemischen zu den physikalischen und mechanischen Vorgängen und Erscheinungen wird schlagen lassen.

Am sichersten lässt sich die Richtigkeit dieses aus dem auf- bezw. absummenden Wirken aller Naturkräfte ohne weiteres folgenden Satzes bei homogenen Flüssigkeiten oder Gasen nachweisen, da bei diesen der Einfluss der Oberfläche gar nicht in Frage kommt; in der That sind auch die ersten genauen Messungen an Flüssigkeiten von Wilhelmy (1850) angestellt worden. Nach dem Wenzel'schen Grundsatz muss, wenn bei dem Vorgange in einer homogenen Flüssigkeit nur ein einziger Stoff angegriffen wird, die Gesehwindigkeit beständig abnehmen und zwar genau nach dem bei der Amortisation eines Kapitals erfolgenden Verfahren. Demnach muss, wenn die umgewandelte Menge in der Zeiteinheit und für die Gewichtseinheit der vorhandenen Menge gleich $\alpha$ ist, die vorhandene Menge nach n Zeiteinheiten

$$Q_n = Q_0 (1 - \alpha)^n,$$

die umgewandelte Menge dagegen

$$Q'_n = Q_0 (1 - [1 - a]^n) \text{ sein.}$$

Für $(1 - \alpha)^n$ kann man jedoch, wenn $\alpha$ einen sehr kleinen Zahlenwert hat, setzen

$$(1 - \alpha)^n = e^{-\alpha n};$$

folglich erhält man

$$Q_n = Q_0 e^{-\alpha n}.$$

Da die letzte Gleichung somit mit der Gleichung

$$Q_n = Q_0 (1 - \alpha)^n$$

zusammenfällt, so muss, wenn die eine dieser Gleichungen durch Versuche als richtig nachgewiesen wird, auch die andere als experimentell nachgewiesen zugestanden werden. Die theoretischen Chemiker haben bei der Prüfung der Wenzel'schen Formel die Gleichung

$$Q_n = Q_0 e^{-\alpha n}$$

benutzt und durch Logarithmieren der Gleichung entwickelt

$$\alpha = \frac{1}{n} \log n \frac{Q_0}{Q_n}$$

oder, wenn man die umgewandelte Menge $Q_0'$ mit x bezeichnet

$$\alpha = \frac{1}{n} \log n \frac{Q_0}{Q_0 - x},$$

also für $Q_0 = 1$

$$\alpha = \frac{1}{n} \log n \frac{1}{1 - x}.$$

Ueber die Prüfung dieser Formel durch Wilhelmy berichtet Ostwald a. a. O. S. 292 folgendes: »Der Fall, an welchem Wilhelmy zuerst die Richtigkeit dieser Formel zeigte, war die Inversion des Rohrzuckers. Dieser Stoff zerfällt, wie bekannt, unter dem Einfluss freier Säuren in Dextrose und Lävulose, indem er die Elemente des Wassers aufnimmt, der Formel

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\, C_6H_{12}O_6$$

gemäss. Dabei erleidet die freie Säure keine Aenderung ihrer Menge, und das Wasser ist bei derartigen Versuchen stets in so grosser Menge da, dass die Aenderung seiner Menge vollkommen unmerklich ist. Die Vorbedingung bei der Ableitung der Gleichung ist somit erfüllt. Um die zu jeder Zeit noch vorhandene Menge des nicht umgewandelten Rohrzuckers zu bestimmen, benutzte er die Methode mittelst der Drehung der Polarisationsebene, welche eine Analyse ohne jeden chemischen Eingriff gestattet. Aus seinen Messungen ergab sich z. B. folgende Reihe:

| n Minuten | Winkel | $\log \frac{1}{1-x}$ | $\frac{1}{D} \log \frac{1}{1-x}$ |
|---|---|---|---|
| 15 | 46,75° | 0,0204 | 0,00136 |
| 30 | 43,75° | 0,0399 | 0,00133 |
| 45 | 41,00° | 0,0605 | 0,00134 |
| 60 | 38,25° | 0,0799 | 0,00133 |
| 75 | 35,75° | 0,1003 | 0,00134 |
| 90 | 33,25° | 0,1217 | 0,00135 |
| 105 | 28,25° | 0,1441 | 0,00137 |
| 120 | 26,00° | 0,1655 | 0,00137 |
| ∞ | — 18,70° | | |

Die Beobachtungen sind in folgender Weise berechnet. Die ursprüngliche Zuckerlösung hatte die Drebung $46{,}75_0$; nachdem sie vollständig in Dextrose und Lävulose übergegangen war, betrug die Drehung — 18,70°. Da die Drehung der Zuckermenge proportional ist, so ist der ganze zurückgelegte Winkel von $46{,}75 + 18{,}70 = 65{,}45°$ das Mass der vorhandenen Zuckermenge. Der nach 15 Minuten beobachtete Drehungswinkel von 43,75° zeigt eine Abnahme der Drehung um $46{,}75 - 43{,}75 = 3{,}00$ an; der Bruchteil x, welcher umgewandelt worden ist, hat somit den Wert $\frac{3{,}00}{65{,}45}$, während $1 - x = \frac{62{,}45}{65{,}45}$ ist. Nimmt man von beiden Zahlen die Logarithmen und berechnet $\log \frac{1}{1-x}$, so folgt 0,0204, und diese Zahl durch $D = 15$, die Zahl der vergangenen Minuten dividiert, giebt endlich 0,00136.

Die in der letzten Spalte verzeichnete Grösse $\frac{1}{D} \log \frac{1}{1-x}$ ist nach der Gleichung gleich $0{,}4343\, a$ und muss somit konstant sein. Wie man an der Tabelle sieht, trifft dies zu, denn die vorhandenen Abweichungen rühren nur von Versuchsfehlern her.«

Hätte man die ursprüngliche und streng richtige Gleichung

$$Q_n = Q_0 - x = Q_0 (1 - x)^n$$

bei der Prüfung der Beobachtungen benutzt, so hätte sich durch Logarithmieren ohne weiteres ergeben

$$\log n \frac{Q_0 - x}{Q_0} = n \log n (1 - \alpha)$$

oder, wenn $Q_0$ gleich 1 angenommen wird,

$$\log (1 - \alpha) = \frac{1}{n} \log \frac{1 - x}{1} = \frac{1}{n} \log (1 - x),$$

also durch Einsetzen der Beobachtungswerte

$$\log (1 - \alpha) = \frac{1}{15} (0{,}9796 - 1) = \frac{14{,}9796 - 15}{15}$$

$$= 0{,}99864 - 1$$

$$1 - \alpha = 0{,}99{,}688, \text{ also } \alpha = 0{,}00312.$$

Hieraus erhält man rückwärts den richtigen Wert der obigen Konstanten durch Multiplikation mit 0,4343, nämlich

$$0{,}00312 \cdot 0{,}4343 = 0{,}001354.$$

Der Wilhelmy'sche Gedankengang hätte ruhige und klardenkende Chemiker auf die Wirkung der aufgenommenen bezw. ausgestrahlten Aetherschwingungen als Ursache der beobachteten Vorgänge mit Rücksicht auf die Drehung der Polarisationsebene und damit auf eine Chemie der Absorptionsäquivalente führen müssen. Indessen findet man hiervon, wenn man von dem Newton'schen richtigen, aber später wieder aufgegebenen Versuch absieht, nichts in der gesamten chemischen Litteratur, da nach meiner Schrift »Licht-, Elektrizitäts- und X-Strahlen« (zweite Ausgabe, Verlag von M. Krayn-Berlin) die Refraktionsäquivalente von Landolt und Gladstone sich auf die Absorptionswirkung nicht zurückführen lassen, selbst nicht in den neuesten Werken von Ostwald, Nernst u. a. tonangebenden modernen Chemikern; vielmehr sind deren theoretische Untersuchungen, soweit sie auf dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie aufgebaut sind, ebenso wie dieser selbst gerade mit Rücksicht auf das allgemein gültige Aufsummungs- bezw. Abminderungswirken aller Naturkräfte als falsch und nicht haltbar zu bezeichnen.

# ENTGEGNUNG GEGEN DR. A. FISCHER.

Von *Dr. W. Pfanhauser jr.*

Ich habe in dieser Zeitschrift (No. 2, 1902) mitgeteilt, dass ich von der Stichhaltigkeit der Arbeiten Fischers über die Modifikation meiner Badformel für das Messingbad nicht überzeugt bin. Wenn Herr Dr. Fischer mir aber vorwirft, in meiner Entgegnung den sachlichen Teil der Erwiderung zu dürftig gehalten zu haben, so gestatte ich mir blos, auf meine Entgegnung zu verweisen, in welcher ich Herrn Dr. Fischer zur Abgabe einer sachlichen Erklärung aufforderte, auf die er aber nicht reagierte, sondern in vollkommen unsachgemässer Weise erwiderte.

Ich sehe mich daher veranlasst, zur Aufklärung derjenigen Leser, welche sich für diese Sache interessieren, an Stelle des Herrn Dr. Fischer das nachzutragen, was eigentlich ich von ihm erwartete. Dass Herr Dr. Fischer bei meinem Besuch im Laboratorium der Firma Gasterstädt meine Aeusserung über den unvollständigen Verlauf des Neutralisationsvorganges beim Zusammengiessen der Lösungen von Mononatriumsulfit mit kohlensaurem Natron nicht richtig oder nicht ganz erfasst hat, beweist sein schlecht angebrachter Hinweis, dass die Berechnung nach dem »kleinen stochiometrischen Einmaleins« mich von der Richtigkeit der vollständigen Umsetzung der beiden Salze $NaHSO_3$ und $Na_2CO_3$ und damit von der Richtigkeit der von ihm angegebenen Zahlen überzeugen müsse. Herr Dr. Fischer ist eben noch immer der irrigen Ansicht, dass 14 g $Na_2CO_3$ und 20 g $NaHSO_3$ in der Weise auf einander reagieren, dass sich 24 g $Na_2SO_3$ bilden müssen und ein Ueberschuss von ca. 4 g $Na_2CO_3$ verbleibt.

Ich habe bei meinem damaligen Besuch Herrn Dr. Fischer, der offenbar von mir noch weitere Mitteilungen ausser derjenigen über den unvollständigen Verlauf dieser Reaktion erhoffte, geäussert, dass der Prozess nicht quantitativ in der einen Richtung verlaufe, dass vielmehr andere Umsetzungen eintreten, auf die sich das andere Verhalten des mit $NaHSO_3$ bereiteten Messingbades zurückführen lässt.

Heute, nachdem Herr Dr. Fischer die verlangte Erklärung nicht abgegeben hat, bringe ich folgendes zur Kenntnis: Versetzt man die Lösung von saurem schwefligsauren Natron mit Soda und beobachtet man die Temperatur von 50 Grad Cels. bei der Reaktion, so treten folgende Umsetzungen ein:

$$Na_2CO_3 + NaHSO_3 \rightleftarrows 2\,Na_2SO_3 + CO_2 + H_2O$$
$$NaHSO_3 + CO_2 = NaHCO_3 + SO_2$$
$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2\,NaHCO_3$$

Es tritt demnach überhaupt nur in ganz geringem Masse Kohlensäure-Entwicklung auf, wie sich jeder, der diese Reaktion unter den angegebenen Bedingungen ausführt, überzeugen kann. Dass also 4 Gramm $Na_2CO_3$ übrig bleiben müssen, entspricht nicht der Thatsache, sondern es bildet sich vorzugsweise $NaHCO_3$ neben freier $SO_2$, die in Berührung mit der cyankalischen Lösung Blausäure in Freiheit setzt. Was die Wirkung der schwefligen Säure in Gemeinschaft mit etwa in der Lösung verbleibender Blausäure in Bezug auf die Kathodenpotentialdifferenz Cu — Zn bedeutet, habe ich in der Z. f. E. (No. 65, 1901) bereits geäussert und sei hier darauf verwiesen.

Wenn Herr Dr. Fischer in Abrede stellt, dass bei Anwendung von für Galvanotechnik nicht geeigneten Präparaten (auch wenn sie von als solid allgemein bekannten Firmen stammen) vollständig veränderte Erscheinungen im Messingbade eintreten müssen, so möge er sich von folgender Thatsache überzeugen lassen.

Es krystallisieren bei der Herstellung von Cyankupferkalium mitunter zwei verschiedene Salze aus, von denen nur das eine mit höherem Cyankaliumgehalt in den Messingbädern Anwendung finden kann. Es sind dies die beiden Salze:

$Cu(CN)_2$, 2 KCN . . . . [krystallisiert in langen Nadeln] und
$Cu(CN)_2$, 6 KCN . . . . [ „ rhomboedrisch.]

Kommt in wässeriger Lösung das Salz $Cu(CN)_2$, 2 KCN mit dem Salze $K_4Zn(CN)_6$ zusammen, so bildet sich das hoher cyankaliumhaltige Kupfersalz, indem es dem Zinksalz Cyankalium entzieht, wodurch sich ein Brei von Cyanzink in der Lösung bildet. Wenn nun aber Herr Dr. Fischer ausserdem (und ich nehme dies auf Grund der von ihm mitgeteilten Versuchsresultate an) angiebt, dass er das Gemisch der beiden Kupfersalze verwendete, auch noch $NaHSO_3$, ohne vorherige Umsetzung mit Soda, direkt in das fertige Bad in nicht unbedeutender Menge bringt, dann wird man begreifen, dass das Bad nicht mehr regelrecht arbeiten wird können. Es kommt also lediglich darauf an, dass das Bad sachgemäss behandelt und zusammengestellt werde.

Dass daher der von mir bereits lange erkannte Unterschied in der Anwendung von Mononatriumsulfit gegen das Dinatriumsulfit besteht und dass man richtig auch bei der Verwendung des Mononatriumsulfits bleiben soll, habe ich wohl nun zur Genüge dargethan.

Ich werde auf weitere Entgegnungen des Herrn Dr. Fischer nicht antworten und verzichte auf eine unsachliche Diskussion, die ich als nicht angebracht erachte. Ich überlasse es den sich für die Sache interessierenden Lesern, die Bäder im Dauerbetrieb zu prüfen und sich ein Urteil zu bilden.

Elektrochem. Lab. d. Fa. Wilh. Pfanhauser, Wien.

## REFERATE.

**Eine neue Primär-Batterie.** (The Electro-Chemist & Metallurgist. VIII. 1902.)

Die »Société d'Etude des Piles Electriques« hat vor kurzem auf eine Primär-Batterie ein

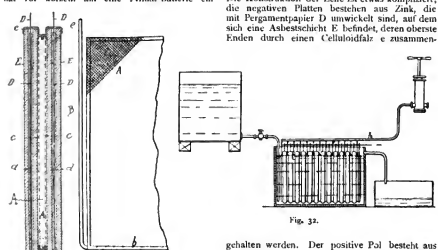



Fig. 30. Fig. 31.

Fig. 32.

Patent erhalten, in welcher vorzugsweise erhitzte komprimierte Luft als depolarisierendes Agens verwendet wird. Fig. 30 zeigt einen Schnitt durch eine einzelne Zelle, Fig. 31 die Ansicht des einen Satzes der Elektroden und Fig. 12 eine allgemeine Anordnung einer Batterieanlage. Die Konstruktion der Zelle ist etwas kompliziert; die negativen Platten bestehen aus Zink, die mit Pergamentpapier D umwickelt sind, auf dem sich eine Asbestschicht E befindet, deren oberste Enden durch einen Celluloidfalz e zusammengehalten werden. Der positive Pol besteht aus zwei Beuteln aus Kupferdrahtnetz, von denen der innere A aus engmaschigem, der äussere C aus weitmaschigem Drahtnetz besteht. Beide Netze werden durch einen Metallrahmen c gespannt. Ein Rohr B führt die komprimierte Luft nach der Unterseite der innerhalb des Beutels A befindlichen Elektrode. —hl.

## PATENTBESPRECHUNGEN.

**Formationsverfahren für positive Polelektroden elektrischer Sammler ohne Pastung.** — Sächsische Akkumulatorenwerke, Aktien-Gesellschaft in Dresden,-A. — D. R. P. No. 124787.

Die Bleiplatten werden in bekannter Weise als Anoden in verdünnter Schwefelsäure der Wirkung des elektrischen Stromes bis zur Bildung einer Bleisuperoxydschicht unterworfen, darauf ausgewaschen und sodann in ein Wasserbad getaucht, das mit etwa $^1/_{10}$ Volumenprozent Salpetersäure angesäuert ist. Hierin werden sie so lange belassen, bis die bisherige braune Färbung der Platte einer grauen gewichen ist. Darauf werden sie in fliessendem Wasser sorgfältig gewaschen und von neuem als Anoden der Wirkung des elektrischen Stromes in verdünnter Schwefelsäure ausgesetzt, bis sie wiederum eine braune Färbung angenommen haben. Die Formierung in verdünnter Schwefelsäure und das Eintauchen in ein mit Salpetersäure angesäuertes Wasserbad wechseln ab, bis die Bleiplatte die gewünschte Kapazität besitzt.

**Elektrodenfassung für die Stromzu- und ableitung bei elektrischen Oefen.** — Rámon Chavarria Contardo in Sevres. — D. R. P. No. 124788.

Die Kohlenelektrode *c* ist von einem aus einzelnen Segmentstücken *e* bestehenden Metallzylinder umgeben. Die Segmentstücke *e* werden durch Ringe *b* mit Druckschrauben *v* gegen die Elektrode gedrückt. Die Oeffnung

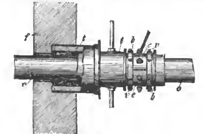



Fig. 33.

in der Ofenwand *f* ist durch eine mit Wasserkühlung versehene Muffe *t*, welche das Elektrodenende umgieht, abgedichtet.

**Verfahren und Apparat zur Bildung von elektrischen Metallniederschlägen.** — Sherard Oshorn Cowper-Coles in Westminster, Engl. — D. R. P. No. 124908.

Die zum Aufnehmen des Niederschlages dienende Kathode wird während der Niederschlagbildung mit so grosser Geschwindigkeit in Drehung versetzt, dass infolge der zwischen dem niedergeschlagenen Metall und dem Elektrolyten entstehenden Reibung ein besonderes Glätten oder Polieren des Niederschlages überflüssig gemacht wird.

**Verfahren zur Verbesserung der Stromerzeugung bei Erdelementen.** — Emil Jahr in Berlin. — D. R. P. No. 124979.

Die positive Polelektrode bei Erdelementen, deren Elektroden getrennt von einander im Erdreich liegen, wird mit einem flüssigen oder breiigen Depolarisator umgeben und, mit diesem durch eine poröse Hülle zu einem Ganzen vereinigt, in das Erdreich versenkt.

**Verfahren zur Reinigung von Wässern beliebiger Art durch unlösliche Manganate.** — Jules Henri Lavollay und Gustave Bogune Bourgoin in Paris. — D. R. P. No. 124986.

Das Verfahren besteht in der Behandlung der unreinen Wässer mit unlöslichen Manganaten, insbesondere mit den Manganaten der Erdalkalimetalle, unter Mitwirkung des elektrischen Stromes. Diese Behandlung ruft eine sehr energische oxydierende Wirkung hervor, welche die Zerstörung der Krankheitserreger, Mikroben u. s. w., sowie der organischen Stoffe zur Folge hat.

Ausserdem hat das Verfahren noch den Vorteil, dass die Manganate, im besonderen Calciummanganat, welche dem Wasser in fein gepulvertem Zustande beigemengt werden, nur während der Zuleitung des Stromes oxydierend wirken, im übrigen aber ungelöst bleiben und deshalb leicht wieder aus dem Wasser entfernt werden können. Das so mit Sauerstoff gesättigte Wasser hält sich lange Zeit hindurch in reinem Zustande.

## ALLGEMEINES.

**Eine Gleichstrommaschine für 25000 Volt.** Die schweizerische Firma Thury hat eine Gleichstrommaschine mit einer Spannung von 25000 Volt gebaut zur Messung der Isolation der Leitung zwischen Saint Maurice und Lausanne. Die Maschine ist zweipolig, äusserlich einem Wechselstrom-Generator ähnlich. Das Magnetfeld rotiert im Inneren eines ruhenden lamellierten Ringes, welcher die Ankerwickelung trägt. Dieselbe ist in 48 Nuten verlegt, jede Nut enthält 500 Windungen aus einem mit Seide isolierten 0,5 mm Draht. Der Widerstand des Ankers während des Ganges der Maschine beträgt 700 Ohm. Der Anker hat eine Bohrung von 580 mm; seine normale Belastung ist 1 Ampère. Der Kollektor besteht aus 96 durch Luft isolierte Lamellen und ist selbstverständlich ruhend, wogegen zwei Metallbürsten im Inneren desselben zum Zwecke der Stromentnahme rotieren. Damit bei der Höhe der Spannung zwischen den Lamellen (im Mittel 500 Volt) durch die Bildung von Funken kein Lichtbogen zwischen denselben stehen bleibt, wird in der Weise Vorsorge getroffen, dass auf die Bürsten aus zwei Düsen ein kräftiger Luftstrahl aus einem Gebläse geführt wird. Das Ausblasen der Funken wird bei 1 Ampère Belastung besonders dringend. Die Maschine erhält den Erregerstrom von einer mit ihr gekuppelten Dynamo, welche bei 600 Touren imstande ist, 14 Ampère bei 80 Volt zu geben. Es genügen indessen für die Erregung zur Erzeugung von 25000 Volt Spannung nur 8 Ampère.

**Um Glas und Porzellan auf elektrischem Wege zu ätzen,** verwendet man den elektrischen Strom mit einer Spannung von 100—110 Volt. Das zu ätzende Glas oder Porzellan wird in eine die Elektrizität leitende Flüssigkeit (Salpeterlösung) eingetaucht, in welcher sich auch eine Metallplatte von grosser Oberfläche befindet. Wird nun diese zur Anode gemacht, also mit dem positiven Pol einer Batterie oder Dynamomaschine leitend verbunden, während man als Kathode einen zugespitzten, mit Ausnahme der äussersten Spitze mit einer isolierenden Schutzhülle versehenen Platinstab verwendet, so kann man durch Bewegung desselben in der Nähe des zu ätzenden Gegenstandes auf diesem beliebige Aetzfiguren erzeugen. Diese erscheinen bei rascher Bewegung des Platinstiftes mattgeätzt, bei langsamer Führung hingegen als vertiefte Furchen. Ebene Platten werden in flache Schalen gelegt, gewölbte in tiefe Gefässe, mit der zu ätzenden Fläche nach oben. Dieses Verfahren verdient heute, wo selbst die kleinsten Betriebe mit Elektrizität versehen werden können, entschieden die Beachtung der beteiligten Kreise.

Ist der **Beruf des Rechtsanwalts mit dem des Patentanwalts vereinbar?** Diese Frage ist in juristischen Kreisen neuerdings lebhaft erörtert worden. Der Vorstand der Berliner Anwaltskammer hat die Frage verneint und erklärt, dass ein Rechtsanwalt, der sich in die Liste der Patentanwälte eintragen lasse, disziplinarisch zur Verantwortung zu ziehen sei. Dieser Standpunkt ist besonders von dem bisherigen Vorsitzenden der Kammer, Geheimen Justizrath Lesse, in der »Dtsch. Juristenztg.« vertreten worden. Den entgegengesetzten Standpunkt sucht Rechtsanwalt Dr. Richard Alexander-Katz in einer bei Otto Liebmann erschienenen Schrift »Rechtsanwaltschaft und Patentanwaltschaft« zu begründen. Wie wir hören, hat indessen das Patentamt die beantragte Eintragung des Verfassers in die Liste der Patentanwälte aus denselben Gründen, die der Vorstand der Anwaltskammer geltend macht, abgelehnt und die Unvereinbarkeit beider Berufe mit einander ausgesprochen.

## BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

**Blücher, H.,** Chemiker. **Auskunftsbuch für die chemische Industrie.** I. Jahrgang. 1902. Wittenberg. R. Herrosé's Verlag (R. Herrosé). Preis geb. M. 4,—.

Seinem Zwecke entsprechend berücksichtigt das Buch, nach grossen Schlagwortgruppen geordnet, alle für die chemische Industrie sowie für den praktischen Gebrauch im chemischen Laboratorium wichtigeren Stoffe und Produkte, weiter die Materialien zu ihrer Erzeugung, dann die Fabrikationsmaschinen und -Apparate, Untersuchungsinstrumente, Gerätschaften u. s. w.

Bei den einzelnen Artikeln sind, soweit thunlich,

die Formeln, Atom- bezw. Molekulargewichte, die wichtigen und üblichen Darstellungsmethoden mit den Reaktionsgleichungen, spez. Gewichte, Schmelz- und Siedepunkte, Lösungskoëffizienten, thermo- und elektrochemische Daten, tabellarische Uebersichten u. s. w. verzeichnet — alles nach Moglichkeit dem derzeitigen Stande der Technik angepasst.

Zwar kann das Buch seinem Umfange und seiner ganzen Tendenz nach nicht dem Spezialtechniker Winke für die Fabrikation seiner Artikel geben wollen, aber es stellt sich die Aufgabe, das grosse Gebiet der chemischen Technik soweit zusammenzufassen, dass es dem Nachschlagenden ermöglicht, sich über alle ihm selbst ferner stehenden Spezialgebiete zu informieren und das zu rekapitulieren, was dem Chemiker sonst bei der Mannigfaltigkeit der Einzelzweige seiner Wissenschaft garnicht gegenwärtig bleiben kann; letzteres gilt besonders auch von Neuerungen, die berücksichtigt wurden, soweit sie sich praktisch bewährt haben und soweit zuverlässige Angaben darüber zu erhalten waren.

**Friedrich Stroebe. Wie gewinnt man gutes Trinkwasser?** Ein Beitrag zur Wasserversorgungsfrage unter Hinweis auf den Einfluss der Schwemmkanalisation auf die Beschaffenheit der Flüsse. Mit 29 Abbildungen im Text und 8 Vollbildern. Karlsruhe, Müller'sche Hofbuchhandlung 1901. Preis broschiert M. 2,80.

Die vorliegende Monographie behandelt zunächst in einer äusserst interessanten historischen Einleitung die Verhältnisse der Wasser-Versorgung bei den Völkern des Altertums und unterscheidet dann die Methoden der Gewinnung und Reinigung des Wassers, sowie die seiner Stauung einer eingehenden Besprechung. Hieran schliessen sich Beschreibungen von Wasserwerken, Erörterungen über die Entwicklung der öffentlichen Wasserversorgung und die Art derselben bei einzelnen Gemeinden. Autotypien von ganz hervorragender Vollkommenheit und zahlreiche sonstige Abbildungen zieren das prachtvoll ausgestattete, verdienstvolle Werk, dessen Reinertrag für wohlthätige Zwecke bestimmt ist.

**Kalender für Elektrotechniker.** Herausgegeben von F. Uppenborn, Stadtbaurat in München. 19. Jahrgang 1902. In zwei Teilen, von denen einer in Leder gebunden. Druck und Verlag von R. Oldenbourg, München und Berlin. Preis für beide Teile zusammen M. 5,—.

Wir haben bereits früher des öfteren Gelegenheit gehabt, empfehlend auf die vielen Vorzüge dieses Kalenders hinzuweisen und wollen nicht verfehlen, unsere Leser von dem Erscheinen der neuen Auflage in Kenntnis zu setzen.

**Wagemann, Adolf,** Ingenieur. **Künstliches Gold!** Entdeckung eines auf Grund neuerer wissenschaftlicher Anschauungen beruhenden Verfahrens zur Umwandlung der Stoffe. Für jedermann verständlich dargestellt. Stuttgart, Schwabacher'sche Verlagsbuchhandlung. Preis M. 1,50.

**Edition „Scientia". Exposé et Développement des questions scientifiques à l'ordre du jour.** Paris, C. Naud, Éditeur. Preis pro Band 2 Frcs. Neu erschienen:

Lemoine, E., Génmétrographie.
Raoult, F. M., Cryoscopie.
Barbarin, P., La Géométrie non euclidienne.
Neculcea, E., Le Phénomène de Kerr.
Andoyar, Théorie de la Lune.
J. Macé de Lépinay, Franges d'interférence.

## GESCHÄFTLICHES.

**Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft in Neuhausen.** Aus dem Geschäftsbericht des Vorstandes für das Jahr 1901 entnehmen wir folgende Mitteilungen: Der Beginn des verflossenen Geschäftsjahres stand unter dem Zeichen der allgemeinen Ungunst der Verhältnisse. Hierzu kam noch, dass infolge des sich immer mehr verschärfenden Wettbewerbes der amerikanischen und französischen Aluminiumwerke die Preise nach und nach auf das niedrigste Niveau gedrückt wurden. Nur die grosse, mit Hilfe der rationellsten Fabrikseinrichtungen erzielte Produktion der Gesellschaft, verbunden mit der Sorge um die Erzielung von Ersparnissen bei allen Ausgaben, gestattete es, bei diesen Preisen nutzbringend zu arbeiten. Bei dieser Sachlage schien es geboten, einer wiederholt an den Vorstand herangetretenen Anregung, betreffend die Herbeiführung einer Verständigung unter den Aluminiumwerken Folge zu geben. Die bezüglichen Verhandlungen führten im Juli 1901 zu einem vorläufigen Abkommen, welches im November 1901 zu einer festen Vereinigung sämtlicher bestehenden Aluminiumwerke ausgestaltet wurde. Der Zweck dieser Vereinigung ist keineswegs, durch Preiserhöhung einen momentanen Vorteil zu erzielen, sondern die vereinigten Werke haben als ersten Grundsatz festgelegt, die Verkaufspreise in niedrigsten Grenzen zu halten, um der Verwendung des Aluminiums immer weitere Gebiete zu eröffnen. Aehnlich lagen die Verhältnisse auf dem Calciumcarbidmarkte, und auch hier wurde durch Gründung einer Vereinigung die Preisregelung auf einer die Förderung (!) der Acetylenindustrie berücksichtigenden Grundlage erzielt. Die Beschäftigung der Werke während des Jahres 1901 war eine gute, es konnte daher, ungeachtet der, wie erwähnt, zu Anfang des Berichtsjahres herrschenden ungünstigen Verhältnisse, ein Betriebsgewinn von 2036617 Fr. (1900 1031785 Fr.) erzielt werden. Es wird beantragt, aus dem Gewinnergebnis zunächst dem Reservefonds einen Betrag von 66345 Fr. zuzuweisen, sodann die Verteilung einer Dividende von 13 pCt. mit 65 Fr. auf die Aktien à 1000 Fr. und 195 Fr. auf die Aktien à 3000 Fr. zu beschliessen. Nach Auskehrung der statut- und vertragsmässigen Tantièmen und eines Betrages von 50000 Fr. für Gratifikationen und Unterstützungen ist der Rest des Gewinnes mit 78569 Mk. auf die Rechnung des Jahres 1902 vorzutragen.

**Elektrische Bleicherei.** Der neuen Preisliste der Fabrik elektrischer Bleichapparate in Pfronten (Bayern) haben wir nachstehende bemerkenswerte Angaben über diese neuartigen Einrichtungen zur elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen und Ueberführung derselben in Bleichflüssigkeiten entnommen. — Bei 50 Ampère Stromverbrauch und 100 Volt Spannung produziert ein Apparat (dessen Preis mit 2500 Mk. angeführt ist) 1 Kilogramm Bleichchlor pro Stunde und verzehrt dabei 6 Kilogramm Salz. (Im Chlorkalk macht das Bleichchlor ca. ein Drittel des Totalgewichts aus, sodass also das doppelte Gewicht Salz genügt, eine bestimmte Chlorkalkmenge zu ersetzen. Demnach scheinen diese Apparate recht ökonomisch zu sein, als auch gegen Prämienzahlung (4—6 pCt.) die Garantie für konstante Leistungsfähigkeit auf 10 Jahre und

längen von der Fabrik übernommen wird. Elektroden-Material: Platin-Iridium. Dadurch, dass die Salzlösung in Form dünner Flüssigkeitsfäden der zersetzenden Einwirkung des Stromes ausgesetzt wird, soll ein besonders weitgehender Zersetzungsgrad sowie höchster Nutzeffekt erreicht werden.

## PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

### Patent-Anmeldungen.

Kl. 21 g. B. 30 068. Verfahren zum Herstellen lichtempfindlicher Selenzellen. Otto Bronk, Berlin, Chausseestr. 3.

Kl. 21 f. B. 29 311. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Glüh-, Heiz- und Widerstandskörpern aus Leitern zweiter Klasse. Wilhelm Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 48 a. M. 20 137. Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen und gleichzeitigen Verdichten von Zink. Dr. Ludwig Mond, London.

Kl. 12 i. M. 20 821. Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen. Dr. F. Mahns, Königslutter.

Kl. 21 f. B. 28 946. Verfahren zur Herstellung höchst hitzebeständiger Kohlekörper oder Kohle enthaltender Körper. Wilhelm Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 40 a. J. 5967. Amalgamiervorrichtung mit rotierenden Tellern bezw. Schalen zum Schlendern des mit Quecksilber und Wasser gemischten Arbeitsgutes. Thomas Rowland Jordan, New York.

Kl. 48 a. B. 29 735. Vorrichtung zum Heben und Senken der Kathoden zwecks Verdichtung der sich bei der Elektrolyse bildenden Niederschläge zwischen zwei Presswalzen. Anson Gardner Betts, Lansingburgh, V. St. A.

Kl. 12 q. E. 7664. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung tetraalkylierter Diamidobenzhydrole. Dr. Ferdinand Escherich und Dr. Martin Moest, München, Elvirastr. 4.

Kl. 12 q. E. 8316. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung tetraalkylierter Diamidobenzhydrole. Dr. Ferdinand Escherich und Dr. Martin Moest, München, Elvirastr. 4.

Kl. 21 e. R. 16 439. Durch Lichteinwirkung mittels lichtempfindlicher Zelle und Relais in Thätigkeit gesetztes elektromagnetisches Abschlussorgan für Gas- oder elektrischen Strom. Emil Klebert, Eckertstr. 11, und Ernst Ruhmer, Friedrichstr. 248, Berlin.

Kl. 12 i. N. 5787. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten. The National Electrolytic Company, Niagara Falls, V. St. A.

Kl. 21 b. B. 29 853. Positive Polelektrode. A. F. Beyer, Paris.

Kl. 21 f. S. 14 565. Verfahren zur Herstellung einer Masse für elektrische Glühfäden für Vakuumlampen. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21 f. S. 15 602. Verfahren zur Herstellung einer Masse für elektrische Glühfäden für Vakuumlampen; Zus. z. Anm. S. 14 565. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 12 h. C. 9991. Poröse Körper, insbesondere für elektrolytische Zwecke. Charles Combes und Alexandre Bigot, Paris.

Kl. 12 h. M. 20 249. Gemischte Elektrode für die Elektrolyse. H. Müller, Aachen, Carlstr. 18.

Kl. 21 b. P. 12 496. Elektrode für Primär- wie Sekundärelemente aus einzelnen mit den Flachseiten dicht übereinander liegenden, ebenen Metallstreifen. Ludwig Peyrat, Paris.

### Erteilungen.

Kl. 21 b. 132 924. Thermo-elektrische Batterie, Leon Bénier, Paris.

Kl. 21 e. 132 813. Verfahren zur Isolierung elektrischer Leiter. Clinton Edgar Woods, Chicago.

Kl. 21 f. 132 967. Verfahren zur Herstellung lufthestündiger Carbidelektroden für Bogenlampen. Dr. Herman J. Keyzer, Amsterdam.

Kl. 12 l. 133 186. Verfahren zur Darstellung von Aetzalkalien auf elektrolytischem Wege. André Brochet und Georges Ranson, Paris.

Kl. 21 c. 133 190. Elektrischer Widerstand mit pulverförmiger Widerstandsmasse. Robert Hoplelt, Berlin, Ansbacherstr. 33.

Kl. 21 f. 133 220. Verfahren zur Herstellung von Bogenlampen-Elektroden aus einem Carbid, welches von Wasser zersetzt wird. Dr. Herman, J. Keyzer, Amsterdam.

Kl. 21 f 133 222. Nernstlampe, bei welcher der in einer luftleeren Birne befindliche, aus Leitern zweiter Klasse bestehende hohle Leuchtkörper einen oder mehrere Leiter erster Klasse umschliesst. Joh. Jacob Knecht, Chemnitz i. S., Kastanienstr. 39.

Kl. 21 f. 133 260. Verfahren zur Herstellung von Heizkörpern für Nernstlampen. Alexander Jay Wurts, Henry Noel Potter, Homewood Edward Bennett und Charles Murray Beebe, Pittsburg. V. St. A.

Kl. 12 k. 133 457. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin. C. F. Boehringer u. Söhne, Waldhof-Mannheim.

Kl. 12 n. 133 379. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd: Zus. z. Pat. 124 512. Chemische Fabrik Griesheim-Electron, Frankfurt a. M.

Kl. 40 a. 133 495. Verfahren zur Vorwärmung der Beschickung elektrischer Oefen. A. Minet, Paris, und Dr. A. Neuburger, Berlin, Courbièrestr. 4.

Kl. 48 a. 133 350. Aus einzelnen Lamellen bestehende Anode. Maurice d'Andrimont, Lüttich.

Kl. 48 a. 133 351. Verfahren zur Vorbereitung von Aluminiumgegenständen für die galvanische Plattierung. Hippolyte Georges Cassia, Paris.

Kl. 21 f. 133 701. Leuchtkörper für elektrisches Glühlicht. Eberhard Saader, Berlin, Friedrichstr. 41.

Kl. 21 h. 133 570. Vorrichtung zur Erhitzung von Arbeitsstücken im elektrolytischen Bade. Zus. z. Pat. 130 947.

Kl. 21 h. 133 592. Verfahren zum Graphitisieren von Kohlenelektroden. International Acheson Graphite Co., Niagara Falls, V. St. A.

### Gebrauchsmuster.

Kl. 21 c. 175 742. Isolierrohr für elektrische Leitungen mit biegsamem Metallmantel. Gerhard Barmann, Rixdorf, Bergstr. 55/56. B. 19 260.

Kl. 21 f. 176 255. Doppelsparer für Bogenlampen, bestehend aus einem inneren und einem denselben umgebenden äusseren Sparer. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg. S. 8258.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

# Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.





**IX. Jahrgang. Heft 5. August 1902.**




## ZUR FRAGE DRE LEBENSDAUER UND DES GEWICHTES DER AKKUMULATOREN.

Von *Dr. J. Rabinowicz*, Oberröslau.

Seitdem der Akkumulator in der Praxis Eingang gefunden hat, geht das Bestreben der interessierten Kreise dahin, möglichst leichte Akkumulatoren von langer Lebensdauer herzustellen; doch erst in jüngster Zeit scheint das Problem durch die Erfindung Edisons, Nickeloxyd bezw. Nickelsuperoxyd zu Akkumnlationszwecken zu verwenden, von Erfolg gekrönt worden zu sein. Die Wege, welche eingeschlagen wurden, um das Gewicht der Sammler zu verringern, bestanden einerseits darin, die Träger der aktiven Masse in den jetzt gebräuchlichen Bleiakkumulatoren möglichst schwach zu halten bezw. wegzulassen oder aus spezifisch leichten elektrisch unwirksamen Substanzen, z. B. Glas, Hartgummi etc. herzustellen, andererseits auch für die aktive Masse selbst Verbindungen zu wählen von Metallen, die ein geringeres spezifisches Gewicht als Blei besitzen. Während der Bleiakkumulator Schwefelsäure zum Elektrolyt besitzt, finden für letztere Art Akkumulatoren im allgemeinen alkalische Elektrolyte Verwendung, in welchen die Oxydverbindungen fast sämtlicher Metalle unlöslich sind. Bereits im Jahre 1881 hat J. Rousse eine Reihe Zusammenstellungen beschrieben, die brauchbare leichte Akkumulatoren abgeben, und von denen ein Teil die Erscheinung der Okklusion, ein anderer die der chemischen Verwandtschaft zur Aufspeicherung der Energie verwendet. Es seien nun einige der von ihm verwendeten Platten auf ihre Kapazität pro 1 kg Platte einer Berechnung unterworfen.

Rousse untersuchte zunächst die Verwendung des Paladiums zur Herstellung einer negativen Platte, wobei als positive Platte eine oxydierte Bleiplatte diente.

Paladium (Pd) absorbiert ca. sein 1000faches Volumen Wasserstoffgas (H) vom spezifischen Gewicht 0,0000896.

1 cbcm absorbiert daher 0,0896 g H. Per Ampèrestunde werden ausgeschieden 0,037 g H.

Es genügt also 1 cbcm Pd, um den H für 2,4 Ampèrestunden zu okkludieren, bezw. bei einer Spannung von 2 Volt, und unter Voraussetzung eines spezifischen Gewichts des Pd von 12 genügen 12 g Pd für 4,8 Wattstunden. Eine ähnliche Berechnung ergiebt, dass Platin (Pt), welches sein 1000faches Volumen Sauerstoff absorbiert und das spezifische Gewicht 21 besitzt, um den durch 2,4 Ampèrestunden ausgeschiedenen

Sauerstoff zu okkludieren, in einer Menge von ca. 25 g vorhanden sein muss. Als zweite Zusammenstellung benutzte Rousse Eisen (Fe), welches in der Gegenwart von Alkalien mehr als das 200 fache seines Volumens Wasserstoff okkludiert, bei einem spezifischen Gewicht von 7,8.

1 cbcm Fe absorbiert daher 0,0177 g H. Es genügen also 16 g Fe für 1 Ampèrestunde bezw. für 2 Wattstunden.

Rechnet man hierzu noch 10 g positive Pt-Platte, so ergiebt 26 g Plattengewicht eine Okklusion von 2 Wattstunden.

1 kg Plattengewicht = 80 Wattstunden und 1 kg Akkumulatorengewicht = 40 Wattstunden. Zu ähnlichen Resultaten führt die Berechnung für die Okklusionen der weiter unten verzeichneten Metalle, deren spezifisches Gewicht kleiner als Blei ist.

Um uns das Wesen der Okklusion klar zu machen, stellen wir folgende Betrachtungen an.

Bekanntlich ziehen sich 2 Körper an mit einer Kraft, die direkt proportional ist ihren Massen und umgekehrt proportional dem Quadrate ihrer Entfernungen, gleichgültig wie gross bezw. klein die Massen sind und wie entfernt bezw. wie nahe sich die Massen an einander befinden. Offenbar wird dieser Satz auch seine Gültigkeit nicht verlieren für die kleinsten Massen eines und desselben Körpers, welche wir Moleküle nennen. Wir müssen annehmen, dass diese Moleküle nicht direkt an einander liegen, sondern durch kleine Zwischenräume getrennt sind, die wir als intermolekulare Zwischenräume bezeichnen. Dringen nun H-Moleküle in die intermolekularen Zwischenräume der Metalle ein, so sind die Anziehungskräfte zwischen den H-Molekülen einerseits und den Metallmolekülen andererseits offenbar grösser als die Anziehungskraft zwischen den Metallmolekülen unter einander, und zwar stehen die Zahlen in umgekehrtem Quadratverhältnis der Entfernungen. Die Grösse der Anziehungskräfte der Metallmoleküle unter einander ergeben uns annähernd die Zahlen für die absoluten Festigkeiten der Metalle. Wir können daher schliessen, dass die Kräfte, mit denen der H angezogen wird, genügen, um ihn in flüssiger Form im Metall enthalten sein zu lassen. Wird nun ein Teil dieses Wasserstoffes wieder zu Wasser oxydiert, so entsteht Wärme, die den noch restierenden flüssigen Wasserstoff über seine kritische Temperatur bringt, wodurch die Metallmoleküle von einander getrennt werden und der Verfall der Elektroden herbeigeführt wird. Ebenso führen diese Betrachtungen zu dem Schlusse, dass es, um die Okklusion durch das ganze Metall eine gleichmässige und nicht nur eine oberflächliche sein zu lassen, praktisch wichtig ist, das Eindringen der H-Moleküle zu erleichtern, indem die Entfernung der Metallmoleküle von einander vergrössert wird, d. h. indem eine Pulsverisierung der Metalle stattfindet. In der That ist es ja auch bekannt, dass Platin als Schwamm eine grössere Menge Gase absorbiert wie in fester Form.

Ueberstreichen wir eine Palladiumplatte mit Platinschwamm und machen diese Platte zum negativen Pol einer Zersetzungszelle, so wird sich die Platte mit der porösen Seite nach aussen biegen. Um also eine für Sammler geeignete aktive Masse zu erhalten, wird man daher die Metalle, trotzdem sie bereits in Form von Blöcken, Blechen etc. Polarisationsbatterieen liefern, am besten in Form von Pulver wählen, und zwar werden die Resultate um so günstiger ausfallen, je feiner das Pulver ist. Dementsprechend werden auch die Methoden der Pulverisierung, die ein feineres Korn geben, denjenigen, die nur bis zu einem gewissen Grade zerkleinern, vorzuziehen sein.

Betrachten wir die Verteilung der H-Moleküle im Paladiumblech, so ist dieselbe am dichtesten an den den positiven Elektroden

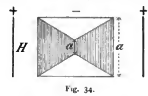



Fig. 34.

zugekehrten Oberflächen und nimmt nach dem Innern zu ab, wie es in Fig. 34 angedeutet wird, wobei die jeweilige Länge von a uns die Dichte bezw. die Menge H per Einheit Paladium angiebt. Der Schluss der Ladung wird erreicht sein, wenn die Oberflächendichte derartig geworden ist, dass kein Wasserstoff aufgenommen wird.

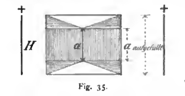



Fig. 35.

Ueberlassen wir nun die Platte eine Zeit lang sich selbst, so wird sich die Verteilung ausgleichen und die Lagerung wird wie in Fig. 35 (schraffiert) sein.

Da nunmehr die Dichte an der Oberfläche etwas abgenommen, so können wir noch mehr Wasserstoff einfüllen und so die Kapazität erhöhen. Es wird also den Anschein haben, als ob sich die Platte durch das Stehen etwas entladen hätte.

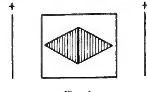


Fig. 36.

Beim Ende der Entladung wird die Dichtigkeit der H-Molekülagen die in Fig. 36 angegebene Form haben. Nach einiger Zeit der Ruhe werden einige Wasserstoff-Moleküle von den dichteren Stellen nach den weniger dichten abfliessen und die Verteilung die Fig. 37 gezeichnete Gestalt annehmen. Wir können also wieder Elektrizität entnehmen.

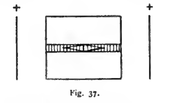


Fig. 37.

Daher ist auch die Erscheinung erklärlich, dass die Kapazität mit der Zeit der Entladung scheinbar wächst, da bei einer langsameren Entnahme auch die im Inneren befindlichen H-Moleküle nachfliessen können. Hierbei ist es ganz gleichgültig, aus welchen Stoffen die Platte besteht. Diese Erscheinungen sind nur abhängig von den Anziehungskräften der Gasmoleküle unter sich und der Metallmoleküle unter sich und von der gegenseitigen Anziehung. Hieraus wird auch klar, warum die Metalle in fein verteiltem Zustand gleichmässigere Ladungs- und Entladungskurven aufweisen als im kompakten Zustand. Die Beweglichkeit der Moleküle ist infolge verminderter Reibung zwischen Gas- und Metallmolekülen eine grössere geworden.

Bei dem hohen spezifischen Gewicht des Bleies und seiner Verbindungen liegt es nahe, die eine der beiden Platten aus einem anderen Material bestehen zu lassen, und da fast sämtliche übrigen Metalle und ihre Verbindungen spezifisch leichter sind und in Alkalien unlöslich, so sind auch fast sämtliche mit mehr oder weniger Erfolg verwendet worden. Es seien die spezifischen Gewichte der hier in Betracht kommenden Metalle sowie ihre jeweiligen Verwendungen aufgeführt:

| | |
|---|---|
| Blei | 11,3 |
| Kupfer | 8,9 |
| Nickel | 8,9 |
| Eisen | 7,8 |
| Zinn | 7,3 |
| Zink | 7,1 |
| Kohle | 2,0 |

Brauchbare Zusammenstellungen ergeben sich zunächst aus den gebräuchlichsten Primärelementen, die, falls deren Prozess umkehrbar, wieder aufgefüllt (geladen) werden können. So findet sich die Zusammenstellung des Daniel-Elementes, Kupfer-Zink, wieder, bei den Akkumulatoren von Boettcher, Desmazures, Wadell-Entz, Schoop. In dem Akkumulator von Justus Entz & Phillipps ist das Zink der negativen Platte durch Eisen in Gemeinschaft mit Zink und Nickel ersetzt, welch ersteres sich auch im Akkumulator Lalande, Muirhead sowie in zwei Zusammenstellungen von J. Rousse vorfindet.

Aus dem Leclanché-Element ergaben sich eine Reihe von Zusammenstellungen von Mangan und seinen Oxyden als positive Platte und Zink bezw. Eisen als negative, z. B. in den Akkumulatoren von Boettcher und Rousse. Letzterer benutzt auch eine Manganeisenplatte als positive Elektrode. Kohle und Zink (mit und ohne Blei) verwenden d'Arsonval, Lunel und Laurie. Eine Reihe anderer Forscher verwendet für die positive Platte Bleisuperoxyd und für die negative Zink und Zinn.

Die Verwendung der Nickelverbindung in Akkumulatoren in Verbindung mit Zink wurden zuerst Krieger & Michalowski geschützt, von welchen der erstere eine elektromotorische Kraft der Nickelverbindungen von 1,82 erhielt.

Den grössten Erfolg scheint jedoch Edison mit seinem leichten Akkumulator erreicht zu haben; ein definitives Urteil darüber, ob derselbe sich in der Praxis bewährt, dürfte sich jedoch erst nach längerem Gebrauch stellen lassen.

# EINE NEUE LICHTEMPFINDLICHE ZELLE.

Von *Ernst Ruhmer.*

Während die bisherigen Selenzellen eine flache Form hatten und in ein mit zwei Klemmen versehenes Mahagonikästchen eingebaut waren, ist die neue lichtempfindliche Zelle cylinderförmig und zum Schutz gegen Beschädigungen und Einflüsse der Atmosphäre in eine evakuierte Glasbirne eingeschlossen. Die Zelle ist mit einer Gewindefassung versehen, mittelst deren sie in jeder Glühlampenfassung befestigt werden kann, was ein sicheres und bequemes Experimentieren ermöglicht (siehe die Abbildung). Die Zellen sind von fast unbegrenzter Haltbarkeit, absolut konstant und dank eines ganz neuen Herstellungsverfahrens bei verhältnismässig niederem Widerstand ausserordentlich

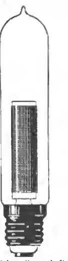


Fig. 38. Selenzelle nach Ruhmer.

lichtempfindlich, so dass sie auf die geringsten Belichtungsschwankungen reagieren. Besonders brauchbar erweist sich daher diese neue Zelle bei Anwendung von Parabolspiegeln zur drahtlosen Telephonie mittelst sprechender Bogenlampe. Eine derartige Vorführung fand in der Ausstellung elektrotechnischer Neuheiten im Architektenhause anlässlich des vom Elektrotechnischen Verein veranstalteten Gesellschaftsabends und erst kürzlich im Reichspostmuseum vor dem Kronprinzen statt. Die überraschende Deutlichkeit und Lautstarke der photophonischen Uebertragung erregte allgemeine Bewunderung.

Aber nicht allein für physikalische Versuche, sondern auch für die Elektrotechnik kann die neue Zelle von praktischer Bedeutung werden.

Es mag daran erinnert werden, dass der elektrische Widerstand einer lichtempfindlichen Zelle von der Beleuchtung abhangt; im Dunkeln ist er am grössten, im Sonnenlicbt am kleinsten. Die Leitfähigkeit einer guten Zelle im Hellen ist etwa 10—30 mal so gross wie im Dunkeln.

Nichts ist also einfacher als durch diese Widerstandsänderungen der Zelle ein geeignetes Relais zu beeinflussen und so mechanische Vorrichtungen aus der Ferne durch Lichtstrahlen auszulösen.

Schon früher hatte man versucht, derartige Vorrichtungen in die Praxis einzuführen, allein die Unzuverlässigkeit und Inkonstanz der bisherigen Selenzellen vereitelte jede praktische Brauchbarkeit.

Die neuen Zellen haben sich dagegen auch im praktischen Betriebe dank ihrer Zuverlässigkeit und Konstanz bewährt.

Eine der zahlreichen Anwendungen besteht in dem automatischen Zunden von Gas bezw. elektrischen Lampen bei eintretender Dunkelheit und dem selbstthätigen Löschen bei Tagesanbruch.

Auch Versuche mit drahtloser Telephonie werden seit einiger Zeit mit dieser Zelle angestellt. Das auf dem Wannsee bei Berlin befindliche Akkumulatorenboot »Germania« ist zu diesem Zweck mit einem Marine-Scheinwerfer ausgestattet und bildet die eine Station, während sich die andere am Lande befindet.

Zwischen beiden werden durch die beim Sprechen in ein Mikrophon hervorgerufenen Lichtschwankungen des Scheinwerfers, welche sieh auf der Empfangsstation in der neuen, eigenartig konstruierten Zelle, der Seele des Apparats, wieder in Stromschwankungen umsetzen, telephonische Gespräche ausgetauscht. Es konnte über den ganzen See hinweg, bis nach Cladow hin, auf eine Entfernung von ca. 4,5 km eine gute Verständigung erzielt werden, ohne dass damit die Grenze der Leistungsfähigkeit der Apparate erreicht worden wäre.

Selbst bei einer bei strömendem Regen angestellten Kraftprobe waren die Resultate völlig befriedigend. Die Versuche sollen demnächst auf grössere Entfernungen wiederholt werden.

# ELEKTROLYTISCHE UND CHEMISCHE VERSUCHE ÜBER SILICIUM.

Von *Th. Gross.*

I.

In mehreren, teils in dieser Zeitschrift, teils an anderer Stelle veröffentlichten Aufsätzen habe ich Versuche über die chemische Zerlegbarkeit des Schwefels beschrieben und die Ansicht ausgesprochen, dass ausser dem Schwefel und seinen nächsten Verwandten Selen und Tellur auch eine Reihe anderer vermeintlicher Elemente chemisch zerlegbar ist. Ich bin nun der Meinung, dass die Untersuchung dieser fundamentalen Frage nicht für die einzelnen in Betracht kommenden Körper vollständig gesondert, sondern vergleichend zu führen ist, indem man aus dem Verhalten des einen Aufklärung über dasjenige der anderen zu erhalten sucht, um so zu der allgemeinen, für die Behandlung aller geltenden Methode zu gelangen. Von dieser Voraussetzung ausgehend, habe ich neben den Versuchen über den Schwefel auch elektrolytische und chemische Versuche über Silicium unternommen, das ich ebenfalls für chemisch zerlegbar halte, und gebe darüber hier eine erste Mitteilung.

## 1. Elektrolytische Versuche.

1 T. reine, gefällte, stark geglühte Kieselsäure wurde in einem Silbertiegel[1]) von etwa 250 CC Inhalt mit 2—5 T. Kaliumhydrat (m. Alkoh. ger.) geschmolzen und bis zum

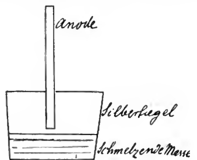



Fig. 39.

Glühen erhitzt. Um Verluste zu vermeiden, fand das Erhitzen sehr langsam statt.

Durch diese glühende Masse wurde der Strom einer Akkumulatorenbatterie geleitet, wobei als Anode eine Bogenlicht-Kohle von etwa 1,2 cm Durchmesser und als Kathode der Silbertiegel diente.

Die verwendete Stromstärke betrug 10—35 Amp; die E.M.K. 80—110 Volt.

Die Kohlenanode tauchte bei den stärkeren verwendeten Strömen gewöhnlich nicht in die schmelzende Masse ein, sondern zwischen dem unteren Ende der ersteren und der Oberfläche der letzteren blieb ein Zwischenraum von etwa 0,5 cm, den der Strom mittels eines Flammenbogens übersprang, wobei darauf zu achten war, dass letzterer sich nicht zwischen der Anode und der Tiegelwandung bildete, wodurch der Elektrolyt ausgeschaltet worden wäre.

Die zum Zusammenschmelzen und Glühen der verwendeten Oxyde erforderliche Wärme wurde bei schwächeren Stromstärken durch fortdauerndes Erhitzen des Tiegels mittels Bunsenbrenner erhalten; bei den stärkeren Strömen genügte es, den Tiegel anfänglich von aussen zu erhitzen, da allmählich die in ihm enthaltene Masse durch die Stromwärme zu intensivem Glühen gebracht wurde.

Bei etwa 40 Amp. schmolz der Tiegel.

Wurde unter den angegebenen Bedingungen der Strom durch die glühende Masse geleitet, so stieg da, wo er in sie eintrat, eine Flamme auf. Nimmt man nun, wie es nahe liegt, an, dass diese von verbrennendem Wasserstoff oder Kalium herrührte, so ist zu schliessen, dass die Zersetzung des Elektrolyten nur an der Stelle stattfand, wo der Strom in ihn eintrat, da sonst die Flamme an der Tiegelwandung hätte auftreten müssen.

Nach etwa 1—1½ Stunden wurde der Strom unterbrochen.

Die Masse wurde dann nochmals in dem Tiegel unter Zusatz von Kaliumhydrat geglüht, indem allmählich, so lange eine Einwirkung erfolgte, reines Kaliumnitrat in sie eingetragen wurde, um losgerissene Kohlenteilchen der Anode, die in sie gelangt waren, zu oydieren.

Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss behandelt, wodurch sie sich grossenteils löste. Zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure wurde dann die Lösung über dem Ungelösten in einer Porzellanschale zur Trockenheit verdampft, und der Rückstand im Luftbade stärker erhitzt, bis keine sauren Dämpfe mehr entwichen. Die so erhaltene

[1]) Derselbe, aus sogen. ch. r. Silber hergestellt, enthielt SpurenKupfer.

Masse wurde von neuem mit verdünnter Salzsäure behandelt, worin sie sich zum Teil löste. Die saure Lösung und das zum Auswaschen des Ungelösten verwendete Wasser wurden vereinigt (I).

Das Ungelöste (II) enthielt die in der Schmelze vorhandene Kieselsäure, die jedoch nicht rein war; denn nach dem Trocknen auf dem Filter und Glühen zeigte sie eine graugelbe Farbe, die sich auch durch Auskochen mit Königswasser nicht verlor. Sie wurde daher nochmals im Silbertiegel mit etwa 6—7 Teilen Kaliumhydrat bis zum Verdampfen des letzteren und bis sich eine glasige Masse bildete, geschmolzen.

Nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, zerfiel diese Schmelze in einen gelösten Teil (IIa) und in einen ungelösten, aus schwärzlichen Flocken bestehenden Teil (IIb). Letzterer wurde durch Dekantieren vollständig ausgewaschen, und das Waschwasser mit der Lösung (IIa) vereinigt.

Es sind nun also die Massen I, IIa, IIb weiter zu untersuchen.

Die salzsaure Lösung I enthielt das bei dem ersten Schmelzen verwendete Alkali und ausserdem, wie gezeigt werden wird, eine neue Substanz.

Die alkalische Lösung (IIa) enthielt bis auf eine sehr geringe in (IIb) gebliebene Menge die vorhandene Kieselsäure.

Die in Kaliumhydrat ungelöste Masse (IIb) enthielt ebenfalls die eben erwähnte neue Substanz und ausserdem etwas Kieselsäure und Spuren von Silber und Kupfer aus dem Tiegel.

Wir bestimmen nun zuerst die gesamte vorhandene Kieselsäure, die, wie eben erwähnt, in der Flüssigkeit (IIa) und zu einem sehr geringen Teil in der Masse (IIb) zu suchen war.

Dazu wurde wie üblich und bereits oben angegeben verfahren.

Die alkalische Lösung (IIa) wurde also mit Salzäure im Ueberschusse versetzt, zur Trockenheit eingedampft, der Rückstand im Luftbade stärker erhitzt, bis keine sauren Dämpfe mehr entwichen, ausgewaschen und mit dem Filter geglüht.

Ebenso wurde die Masse (IIb) mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure behandelt, und so wie die Lösung (IIa) zur Trockenheit eingedampft und stärker erhitzt. Der Rückstand wurde mit verdünnter Salzsaure behandelt, und das ungelöst Bleibende auf dem Filter vollständig ausgewaschen und mit dem Rückstande der Lösung (IIa) geglüht.

Die abfiltrierte Flüssigkeit (II*b) wurde zur weiteren Untersuchung aufbewahrt.

Bei einem Versuche, bei dem ein Strom von 14—25 Amp. ca. 70 Minuten durch eine schmelzende, glühende Mischung von 15 g Kieselsäure in 30 g Kaliumhydrat geflossen war, wurden so 12,5 g Kieselsäure gefunden; es waren also 16,7 pCt. der ursprünglich verwendeten Kieselsäure verschwunden.

Dieser Betrag ist zu gross, um ihn durch Verspritzen oder Verstäuben zu erklären, da, wie oben erwähnt, derartige Verluste durch vorsichtiges Erhitzen sorgfaltig vermieden wurden.

Die verschwundene Kieselsäure muss also durch den Strom vernichtet sein.

Wir zeigen nun weiter, dass für sie eine neue Substanz erhalten wird.

Diese ist aus den salzsauren Lösungen (I) und (II*b) abzuscheiden, die, wie zunachst festgestellt wurde, von Kieselsäure frei waren.

In der Lösung (I) war auch Kalium vorhanden. Um die Substanz von ihm zu trennen, wurde die Flüssigkeit (I) in einem Becherglase mit Kaliumhydrat in grossem Ueberschusse versetzt und damit erwärmt. Hierdurch setzte sich allmählich ein aus fast weissen Flocken bestehender Körper ab, der sich in einem beliebigen Ueberschusse des Alkalis auch bei anhaltendem Erwärmen nicht löste. Er unterschied sich also wesentlich von gefällter Kieselsäure. Durch Dekantieren mit heissem Wasser wurde er ausgewaschen und dann mit verdünnter Salzsäure behandelt, in der er sich leicht und klar löste. Diese Lösung (I*) wurde mit der Lösung (II*b) vereint in einer Porzellanschale zur Trockenheit eingedampft, und der Rückstand stärker erhitzt, wobei eine bräunliche geschmolzene Masse hinterblieb.

Im Porzellantiegel im Wasserstoffschwach geglüht, gab sie einen teils heller, teils dunkler grau gefärbten, vollständig geschmolzenen, schwach glanzenden Körper, dessen dunklere Teile fast wie Selen aussahen.

Bei dem oben angeführten Versuche mit 15 g Kieselsäure betrug sein Gewicht 2,8 g; also 0,3 g mehr als das Gewicht der verschwundenen Kieselsäure.

Der Körper war in verdünnter Salzsäure löslich und Silicium in ihm nicht vorhanden.

Er ist für eine Kohlenstoffverbindung zu halten; denn schmelzendes, stark erhitztes Kaliumchlorat wirkte sehr heftig auf ihn ein.

Dieser Körper war aus Massen erhalten, die wiederholt mit Kalinmhydrat und Salpeter geschmolzen waren; er war also durch sie als Ganzes oxydiert, aber nicht in der Weise zerstört worden, dass sein Kohlenstoff Kohlendioxyd bildete.

Durch Glühen mit Kaliumchlorat wurde er dagegen zerlegt und hinterliess eine Substanz von neuen Eigenschaften.

Wurde nämlich die durch Glühen des Körpers mit Kaliumchlorat erhaltene Schmelze mit Wasser behandelt, so hinterliess sie ein graues, in Wasser unlösliches Pulver, das, getrocknet und im Porzellantiegel im Wasserstoff stark geglüht, sich etwas dunkler färbte und ganz ungeschmolzen blieb. Sein Gewicht betrug bei dem oben angegebenen Versuche mit 15 g Kieselsäure 0,32 g, d. h. 27,6 pCt. des verschwundenen Siliciums.

Diese Substanz war in Salzsäure und in Flusssäure nicht löslich. Sie löste sich dagegen beim Erhitzen mit Königswasser.

In der Lösung gab:

Kaliumhydrat im Ueberschuss zugesetzt einen weissen flockigen Niederschlag, der sich in einem grossen Ueberschusse des Alkalis auch beim Erwärmen nicht löste, dagegen in verdünnter Salzsäure leicht und vollständig löslich war.

Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt, gab ebenfalls einen flockigen Niederschlag.

Nach diesem Verhalten ist die Substanz als neu anzusehen, und sie kann auch nicht als eine Beimischung der verwendeten Materialien aufgefasst werden.

Denn als solche Beimischungen konnten nur geringe Spuren Kupfer aus dem Silbertiegel und ferner Spuren Eisen in Betracht kommen. Verunreinigung der Materialien durch Thonerde war ausgeschlossen, da die Reaktionen mit überschüssigem Alkali stets in Glasgefassen vorgenommen wurden. Uebrigens ist die Substanz durch ihr angegebenes Verhalten gegen Alkalien ebenso von Thonerde wie von Kieselsäure scharf unterschieden.

Ueberblicken wir das Vorstehende kurz, so ergiebt sich Folgendes.

Bei den beschriebenen elektrolytischen Versuchen verschwindet ein wesentlicher Teil Kieselsäure, und es wird dafür zunächst ein höchst wahrscheinlich kohlenstoffhaltiger Körper von eigentümlichen Eigenschaften erhalten, aus dem sich eine neue, vorläufig nicht weiter zerlegbare Substanz abscheiden lässt.

Dieses Ergebnis berechtigt meiner Meinung nach jedenfalls dazu, die Annahme der chemischen Zerlegbarkeit des Siliciums durch weitere Versuche zu prüfen.

Die hier gefundene Substanz ist der bei meinen Versuchen über den Schwefel erhaltenen sehr ähnlich. Weiteres bleibt vorbehalten.

### 2. Chemische Versuche.

1 Teil Kieselsäure und ca. 10 Teile Kaliumhydrat, beide von der oben angegebenen Beschaffenheit, wurden mit 0,5 Teilen reinem Graphit[2]) in einer Silberschale geschmolzen und bis zur Rotglut erhitzt. Nachdem die Masse in ruhiges Fliessen gekommen war, wurde ihr reines Kaliumnitrat zugesetzt, solange noch eine Einwirkung erfolgte, und sie wurde dann noch einige Zeit auf Glühhitze erhalten.

Aus der so erhaltenen Schmelze liess sich auf dem oben angegebenen Wege eine graue pulverförmige Substanz abscheiden, die, im Wasserstoff geglüht, unschmelzbar war, sich in Salzsäure, Flusssäure und Königswasser nicht löste und sich gegen Alkalien wie die oben unter 1 beschriebene Substanz verhielt. Sie war jener also sehr ähnlich und unterschied sich von ihr nur durch eine noch geringere Löslichkeit in Säuren.

Der oben beschriebene, in Wasserstoff schmelzbare, durch Kaliumchlorat zerlegbare Körper wurde hier nicht erhalten.

Ein Teil der ursprünglich verwendeten Kieselsäure war aus der Schmelze verschwunden, auch bei sorgfältiger Vermeidung von Verlusten durch Verstäuben u. s. w.

Bei einem Versuche wurden 5 g Kieselsäure verwendet, und nach dem oben angegebenen Verfahren 4,4 g in der Schmelze gefunden; somit waren 12 pCt. Kieselsäure verschwunden. Dafür wurden 0,07 g der grauen Substanz erhalten, d. i. 2,3 pCt. des verschwundenen Siliciums.

Die Versuche wurden auch mit sehr viel grösseren Mengen erfolgreich angestellt.

[2]) Der Graphit war mit Kaliumhydrat geschmolzen und mit Königswasser und Flusssäure ausgekocht.

## DER BAUXIT.

Von *Dr. H. Lienau.*

Unter allen thonerdehaltigen Mineralien, die zur Darstellung des Aluminiums und seiner Verbindungen Anwendung finden, hat sich der Bauxit nach und nach den ersten Platz erobert.

Unter dem Sammelnamen Bauxit

kommen heute alle drei natürlich vorkommenden Thonerdehydrate in den Handel.

Zum grössten Teil besteht der Bauxit aus Diaspor $Al_2O_3$, $H_2O$, sodann aus dem eigentlichen Bauxit $Al_2O_3$, $2 H_2O$ der 1821 von Berthier bei Les Baux in der Provence, in dem heutigen Departement Bouches du Rhône entdeckt wurde, und schliesslich, wenn auch sehr viel seltener, aus dem normalen Thonerdehydrat $Al_2O_3$, $3 H_2O$, dem Hydrargillit oder Gibbsit. Das letztere ist besonders bei der amerikanischen Ware der Fall.

Bauxit findet sich in Irland bei Belfast in der Grafschaft Antrim, in Deutschland bei Mühlbach, in Hessen, in Krain, wo er Wocheinit genannt wird.

Ferner in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, in Georgia, Alabama, Massachusetts, Arkansas. Die oft erwähnten Lager am Senegal und in Calabrien scheint man in Wirklichkeit nicht zu kennen, auf jeden Fall produzieren sie nicht.

Das gegenwärtig bedeutendste Bauxitlager jedoch befindet sich im südlichen Frankreich, wo es sich durch die Departemente Var, Bouches du Rhône und Herault erstreckt.

Ausserdem findet man Bauxit im Departement Pyrénées Orientales und in Arièges.

Das Hauptzentrum dieser Industrie wechselt. Nachdem anfangs das Departement Bouches du Rhône durch die Entdeckung des Bauxits bei Les Baux Aufmerksamkeit erregte, fiel doch bald der Schwerpunkt in das Departement Hérault, wo Villeveyrac, resp. Montpellier der Sitz wurde. Nachdem aber die Verarbeitung von rotem Bauxit mehr in Aufnahme kam, entstand neben Montpellier ein neuer Bauxitbezirk im Departement Var. Dies ist heute der bedeutendste Distrikt mit Brignoles als Hauptsitz. Der Var hat in fünf Jahren seine Produktion verdoppelt, sodass er heute fast den ganzen Bauxitmarkt versorgt. Er produzierte im Jahre 1896 29,620 Tonnen, und im Jahre 1901 schon 65,000 Tonnen.

In seiner äusseren Gestaltung zeigt der Bauxit alle Formen vom innigsten, ganz homogen aussehenden Konglomerat bis zur Brecchie grobstückigster Art. Er zeigt alle Farben vou weiss, rosa, gelb, violett bis rot, rostrot und braun.

In den meisten Fällen giebt das Eisen Anlass zu diesen Färbungen, aber oft hat Gegenwart organischer Substanzen darauf Einfluss.

Seine Härte zeigt ebenfalls alle Grade, von einer mulmigen Beschaffenheit, die erlaubt, das Material mit der Schaufel abzuheben, bis zur Härte des Marmors, die den Dynamit erfordert.

Chemisch merkwürdig ist die stets vorhandene Menge von etwa 3 pCt. Titansäure. Nach H. St. Claire Deville sollen auch ganz geringe Mengen Vanadin darin vorkommen.

Man hat Unrecht, den Bauxit als Mineral anzusprechen, denn er ist ein ausgesprochen plastisches Gestein. Er bildet in Süd-Frankreich eine deutliche Formation, die auf dem Jura liegt, und nicht selten eine Mächtigkeit von 3 m erreicht.

Durch Faltungen der Terrains, Thalbildungen und Verwitterung des Hangenden tritt das Bauxitflötz an den Thalrändern zu Tage mit wechselnder Inklination, oft sehr steil aufgerichtet. So bildet jetzt die Formation eine Reihe von einzelnen Mulden und Becken, deren Ausgehendes meist dem Abbau zum Angriffspunkt dient. In der ersten Zeit war die Art der Ausbeutung meist eine sehr rohe. Der Tagebau herrschte vor, und die Qualität wurde nach dem Auge geschätzt; auch die Handscheidung war, wenn sie überhaupt ausgeübt wurde, die allerprimitivste. Heute jedoch hat sich schon ein regelrechter Bergwerksbetrieb mit Stollen, Schächten, Dampfkraft und Drahtseilbahnen, eingebürgert, und die Grundlage zur Beurteilung der Ware bildet die chemische Analyse.

Der Bauxit wird geschieden in weissen und roten. Der weisse Bauxit ist eisenarm, enthält aber stets einen gewissen Prozentsatz Thon, was ihm einen Kieselsäuregehalt von durchschnittlich 15 pCt. giebt, der rote dagegen, dessen Eisengehalt bis zu 20 °/₀ $Fe_2O_3$ und darüber gehen kann, ohne die Ware unverkäuflich zu machen, ist arm an Kieselsäure führenden Substanzen bis herunter zu 0,3—0,5 °/₀ $SiO_2$.

Natürlich bestehen sämtliche Bindeglieder und Mischungen zwischen diesen beiden Typen.

Die Verarbeitung von Bauxit geht bis ins Jahr 1858 zurück, wo Lechatelier auf die Anregung von Henri Sainte-Claire Deville das erste Patent nahm auf eine Darstellung von Thonerde-Hydrat aus Bauxit durch Schmelzen des Materials mit Soda und Zersetzen der Natrium-Aluminat-Laugen durch Kohlensäure. Der Bauxit, den man seiner Zeit kannte, war roter, und das Hydrat wurde hauptsächlich zur Darstellung von schwefelsaurer Thonerde und Alaun benutzt. Nachdem man aber in der Folge im Hérault den eisenarmen weissen Bauxit entdeckt

hatte, nahm die ganze Fabrikation eine andere Richtung, indem man schwefelsaure Thonerde durch direkten Aufschluss von Bauxit durch Schwefelsäure darstellte. Dieses Verfahren behauptete sich, obwohl das Produkt eisenhaltig ausfiel. Da man aber die schwefelsaure Thonerde meist in Form von Alaun in den Handel brachte, und dieser durch einfaches Umkrystallisieren leicht eisenfrei erhalten werden kann, so fiel die Gegenwart von einigen Prozent Eisen im Rohstoff gar nicht ins Gewicht.

Andererseits bot dieser Prozess so grosse ökonomische Vorzüge in Vergleich mit dem wenig vervollkommneten früheren, dass der basische Prozess, der roten Bauxit verarbeitet und bei dem kein Eisen in die Ware geht, stark zurückgedrängt wurde.

Als aber die Färbereien und Papierfabriken anfingen, sich statt des Alauns des billigen Halbproduktes, der schwefelsauren Thonerde, zu bedienen, machte sich von neuem das Bedürfnis geltend, schon das Sulfat eisenfrei zu erhalten. Es begann nun eine aufregende Periode des Suchens und Forschens nach einer glatten Enteisenung der Thonerde. Diese Versuche haben im Laufe der Jahre zu grossen Geld-Opfern, aber zu keinem nennenswerten Resultat geführt, und man kann heute wohl annehmen, dass alle dahin zielenden Bemühungen und Arbeitsmethoden aufgegeben sind, mit Ausnahme vielleicht einiger Betriebe, die sich der altbewährten, aber wenig rentablen Ausfällung durch Blutlaugensalz bedienen.

Dagegen bekam durch diese Umstände die Fabrikation von Hydrat aus rotem Bauxit ein neues Interesse.

Den neuen Aufschwung des basischen Prozesses verdanken wir in der Hauptsache den Arbeiten Loewig's, die er 1877 begann.

Seitdem hat die Verarbeitung von rotem Bauxit auf Hydrat grosse Fortschritte gemacht und muss heute bedingungslos als das rationellste Verfahren bezeichnet werden.

Ein neues bedeutendes Absatz-Gebiet entschloss sich später der Fabrikation von Hydrat durch die elektrolytische Darstellung des Aluminiums, und auf diesem Gebiete werden uns wohl noch interessante Entdeckungen bevorstehen. Aus den grossen Mengen Bauxit, die seit einiger Zeit von den elektrolytischen Stationen der Aluminium-Werke regelmässig bezogen werden, muss man schliessen, dass man dem Problem der direkten Darstellung von Aluminium aus Bauxit unter Umgehung des Hydrats nähergetreten ist, wenn auch von Seiten der Werke das strengste Stillschweigen über diese Versuche beobachtet wird.

Die Verwendung des Bauxits hat sich nicht auf die chemische und die elektrochemische Industrie beschränkt. Bedeutende Quantitäten werden heute von Giessereien und Stahlwerken verbraucht, doch wird auch hier über den Zweck meist nichts bekannt gegeben.

Eine gewisse, stark thonhaltige Varietät hat sich bei der Darstellung feuerfester Produkte bewährt.

In der Cement-Fabrikation wird Bauxit zur Aufbesserung minderwertiger Thonsorten benutzt, und schon 1882 schlug ihn Roth vor zur Verwendung bei der Darstellung von Cement aus Hochofenschlacken.

Vor allen andern wird besonders der französische Bauxit fortfahren, sich ein Gebiet nach dem anderen zu erobern, durch seine hervorragende Qualität und seine relative Billigkeit. Der Grund dafür liegt in der überaus günstigen Lage der Bauxit-Minen Süd-Frankreichs.

Die Entfernungen von den Gruben bis zur Küste betragen für die verschiedenen Departements:

| | |
|---|---|
| Bouches du Rhône | 50—60 km, |
| Herault | 25—30 » |
| Var | 50—100 » |

Daher kann besonders der amerikanische weisse Bauxit, der in der Regel weniger Eisen hält als der französische, diesen nicht vom Markt verdrängen, denn er liegt zu weit im Inneren.

Der deutsche Bauxit tritt nur in geringen Mengen auf, und die Lager sind verhältnismässig klein.

Der irische Bauxit scheint der Erschöpfung nahe zu sein, und nach und nach fangen alle englischen Werke an, sich für die Verarbeitung von französischem einzurichten. Im Jahre 1900 wurden nur 5779 Tonnen gefördert. Dagegen weist Frankreich für das Jahr 1901 eine Produktion von 68700 Tonnen auf, wie aus folgender Statistik hervorgeht:

| Département | Bahnhof | Hafen | Tonnen |
|---|---|---|---|
| Var | Brignoles und | St. Raphael und | 31500 |
| | Le Luc | Marseille | 28600 |
| Bouches du Rhône | Maussane<br>Paradou<br>Fontvieille | St. Louis du Rhône | 7000 |
| Herault | Villeveyrac | Cette | 1600 |
| | | | 68700 |

Davon geht ein grosser Teil nach Deutschland, in den Rest teilen sich England, Amerika, Russland, Oesterreich, Belgien. Frankreich selbst verbraucht nur etwa 10000 Tonnen.

Die Einfuhr nach Deutschland betrug:

| | | |
|---|---|---|
| 1899 | 11033 | Tonnen |
| 1900 | 29283 | » |
| 1901 | 24113 | » |

Der Wert der Einfuhr wurde 1900 auf 1175000 Mark veranschlagt.

Statistik der Bauxit-Beförderung im Jahre 1901.

| Durch die Bahnhöfe zu | Tonnen | Davon durch die Firma Charles Schmidt et Fils Ainé |
|---|---|---|
| 1. Brignoles | 31500 | 15452 |
| 2. Le Luc | 28600 | — |
| 3. Maussane-Paradou und Fontvieille | 7000 | 6929 |
| 4. Villeveyrac | 1600 | 1600 |
| 5. Tourvès | 2500 | — |
| | 71200 | 23981 |
| 1900 | 57709 | 22859 |
| 1899 | 33895 | 9492 |
| 1898 | 29995 | 6108 |

## LEITUNGSWIDERSTAND BEZW. -VERMÖGEN VON METALLEN, LEGIERUNGEN UND GELÖSTEN ELEKTROLYTEN. (NACHTRAG.)

Von *Rudolf Mewes.*

In Nummer 2 bis 4 der elektrochemischen Zeitschrift Jahrgang 1902 habe ich für die physikalischen Kräfte an der Hand der neuesten und gesichertsten Versuche den Beweis zu führen gesucht, dass die Wirkungen dieser Kräfte ohne Ausnahme sich durch ein und dasselbe Aufsummungs- bezw. Abminderungsgesetz, wie es beispielsweise bei der Kapitalvermehrung durch Zinseszins bezw. bei der Kapitalverminderung durch Amortisation sich auch dem Laien verständlich veranschaulicht, erklaren und formelmässig darstellen lassen. Zum Beweis der Richtigkeit und Tragweite dieses Naturgesetzes habe ich in jener Arbeit fast sämtliche Beobachtungen, welche in dem bekannten Tabellenwerk »Physikalisch-chemische Tabellen« von Landolt und Börnstein zusammengestellt sind, nach der Aufsummungsformel

$$v_n = v_o \ (1 + \alpha)^n$$

oder genauer $v_n = v_o \ (1 + \alpha - n\beta)^n$

bezw. nach der Abminderungsformel

$$v_n = v_o \ (1 - \alpha)^n$$

oder genauer $v_n = v_o \ (1 - \alpha + n\beta)^n$

umgerechnet und die so erhaltenen theoretischen Zahlenwerte mit dort angegebenen Versuchszahlen verglichen. Das Ergebnis ist ein ausserordentlich zufriedenstellendes; denn ausser den früher schon besprochenen Vorgängen gehorchen diesem Gesetze auch die Erscheinungen der Kapillardepression von Quecksilber, Wasser, Natronlauge in Glasröhren, der Kapillaritätskonstanten des Wassers, Aethers, Alkohols u. a. Flüssigkeiten, der Ausdehnung der festen, flussigen und gasförmigen Stoffe, der Löslichkeit und Absorption, der Kompressibilität, der Elastizität, der Zähigkeit, der spezifischen Wärme, der Wärme- und Elektrizitätsleitung, der Brechungsexponenten.

Sodann wurde untersucht, ob auch die chemischen Kräfte sich dem obigen Grundgesetze aller wirksamen Materie unterordnen lassen. Für die Inversion des Rohrzuckers ist dies durch die angeführten Beobachtungsthatsachen zweifellos nachgewiesen worden; denn das der heutigen Mechanik und Dynamik der Chemie zugrunde liegende Wirkungsgesetz der Massen ist ja nichts anderes als ein besonderer Fall des allgemeinen Aufsummungsgesetzes der Natur, wie in meiner Arbeit gezeigt worden ist.

Dagegen wurden in jener Arbeit die späteren Untersuchungen von Guldberg und Waage noch nicht berücksichtigt. Diese Arbeiten haben die Gültigkeit des Gesetzes selbst bei verwickelteren chemischen Vorgängen vollauf bestätigt, aber auch eine Verdunkelung des einfachen mechanischen und sachlichen Gehalts dieses schönen Gesetzes gebracht, da die schwedischen Forscher, auf deren Leistungen die Arbeiten von

Ostwald, Nernst und van t'Hoff sich gründen, ohne in prinzipieller Weise über dieselben hinausgelangen zu können, für das einfache Naturgesetz eine willkürliche und zwar ziemliche komplizierte analytische Formel aufgestellt und auf eine mechanische Vertiefung bezw. Begründung desselben verzichtet haben. Von ihren deutschen bezw. holländischen Nachfolgern hat, soweit ich die einschlägige Litteratur kenne, nicht ein einziger auch nur den Versuch gemacht, hierin Klarheit und Wandel zu schaffen, selbst nicht van t'Hoff. Alle Arbeiten der erwähnten tonangebenden theoretischen Chemiker in Deutschland sind im Grunde genommen nur ein Ausbau derjenigen Wenzel's und Wilhelmy's und der genialen schwedischen Chemiker Guldberg und Waage, denn, wie ein Vergleich der wirklich originellen und klaren Schriften der beiden Schweden mit den heute gangbaren Lehrbüchern der theoretischen oder physikalischen Chemie auf den ersten Blick erkennen lasst, wird in diesen letzteren nur das alte Gericht in etwas erweiterter Form und in verdünnter Auflage den gläubigen Schülern in Verbrämung mit dem unhaltbaren Clausius-Carnot'schen Bestandteile der mechanischen Warmetheorie, d. h. dem zweiten Hauptsatz, vorgesetzt. Betreffs des zweiten Hauptsatzes sei hier nur kurz darauf hingewiesen, dass derselbe mit dem Sachwirken der Naturkräfte überhaupt nichts zu thun hat, sondern nur eine rein mathematisch formale Bedeutung besitzt, da er nur die Bedingung für die Integrierbarkeit der in Frage kommenden Differentialgleichungen angiebt und daher unendlich viele integrierende Faktoren oder Funktionsgleichungen ergiebt, welche der aufgestellten analytischen Formel genügen, nicht aber die gerade von Clausius angenommene Form besitzen müssen. Dieser Sachverhalt ist längst von Zeuner klargelegt worden, aber immer noch nicht ist er den modernen Physikern und Chemikern klar geworden. Wie lange wird es noch dauern, dass leeres analytisches Stroh gedroschen wird?

Von der ganzen modernen theoretischen Chemie ist, abgesehen von dem umfangreichen Beobachtungsmaterial, nur dasjenige wirklich echt und haltbar, was auf dem oben erwähnten chemischen Massenwirkungsgesetze beruht, während alle auf dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie aufgebauten Schlussfolgerungen nicht sicher sind und einer Prüfung und Richtigstellung auf Grund des allein unanfechtbaren ersten Mayer'schen Satzes von der Aequivalenz der Wärme und Arbeit bedürfen. Will man auf diesem allerdings nicht leichten Gebiet der chemischen Forschung weitergelangen, so muss man an die ersten Ansätze bei Wenzel bezw. Bergmann, Wilhelmy und auch noch Guldberg und Waage anknüpfen und von den daselbst gegebenen Grundgedanken aus das Bindeglied der chemischen und physikalischen Kräfte aufzufinden suchen.

Den Schlüssel zur Lösung dieses Problemes bietet die Uebereinstimmung des Massenwirkungsgesetzes der chemischen Kräfte mit dem allgemeinen Aufsummungs- bezw. Abminderungsgesetze der Naturkräfte und so mit dem wesensgleichen Gesetze der Absorption und Emission der Aetherwellen, so dass man ganz von selbst zu dem Ergebnis geführt wird, die chemischen Vorgänge schliesslich in mechanisch verständlicher Weise auf die Wirkung der aufgenommenen bezw. ausgestrahlten Wellen des Aethers zurückzuführen und gesetzmässig zu erklären.

Die experimentelle Bestätigung für die Richtigkeit dieser Anschauung habe ich durch die Umrechnung der Versuche von Wilhelmy schon in der ersten Arbeit nach der oben angeführten allgemeinen Arbeitsgleichung der Naturkräfte zu geben gesucht; indessen besseres Beweismaterial enthalten die Arbeiten von Guldberg und Waage, welche im Gegensatz zu ihren modernen Nachfolgern die Unzulänglichkeit ihrer Theorie wohl kannten und daher in grosster Bescheidenheit ihre Arbeit mit den Worten schlossen:

»Obwohl wir also das Problem der chemischen Affinitaten nicht gelöst haben, glauben wir doch eine allgemeine Theorie der chemischen Reaktionen gegeben zu haben, nämlich die Betrachtung der Reaktionen, in denen sich der Gleichgewichtszustand zwischen den entgegengesetzten Kräften einstellt.« »Alle unsere Wünsche wären erfüllt, wenn es uns durch diese Arbeit gelänge, die nachhaltige Aufmerksamkeit der Chemiker auf einen Zweig der Chemie zu lenken, der zweifellos seit dem Beginn dieses Jahrhunderts über Gebuhr vernachlassigt ist.«

Auch ich möchte mich diesem Wunsche insbesondere nach der Richtung hin anschliessen, dass bei derartigen Forschungen auf die ersten Ansätze bei den genannten älteren Forschern zurückgegriffen und dabei das Hauptgewicht auf die mechanische Vertiefung des Massenwirkungsgesetzes durch die Vibrationstheorie gelegt wird, um so schliesslich an der Hand der Versuchs-

ergebnisse dem Grundgedanken von der Einheit der Naturkräfte in quantitativer und qualitativer Hinsicht auch in der Chemie gerecht zu werden.

Bevor ich die Umrechnung der Versuche von Guldberg und Waage bringe, ist noch kurz deren Entwickelungs- und Gedankengang möglichst mit ihren eigenen Worten zu kennzeichnen.

In den Studien über die Affinität sagen sie zur Einführung in ihre Arbeiten: »Die Theorien, welche bisher in der Chemie in Bezug auf die Wirkungsweise der chemischen Kräfte geltend gemacht sind, werden von allen Chemikern als unzufriedenstellend anerkannt. Dies gilt sowohl von der elektrochemischen, wie der thermochemischen Theorie; und es darf wohl überhaupt als zweifelhaft angesehen werden, ob man mit Hilfe der Elektrizitäts- und Wärmeentwickelungen, welche die chemischen Prozesse begleiten, jemals die Gesetze wird finden können, nach denen die chemischen Kräfte wirken. Wir haben deshalb eine direktere Methode zur Bestimmung der Wirkungsweise dieser Kräfte zu finden gesucht, und wir glauben, in einer quantitativen Untersuchung über die gegenseitige Einwirkung der verschiedenen Stoffe einen Weg eingeschlagen zu haben, welcher am sichersten und natürlichsten zum Ziele führen wird." Das gesteckte Ziel ist, wie nicht bestritten werden soll, das einzig richtige; indessen muss es als fraglich erscheinen, ob die angestellten Versuche auch richtig ausgelegt und gedeutet sind. Die Forscher gehen mit Recht von der Anschauung aus, dass bei jedem Paar von einfachen chemischen Prozessen sich zwei Kräfte geltend machen, nämlich eine vereinigende und eine zersetzende oder eine agierende und eine reagierende, für deren Zusammenwirken ein quantitativer Ausdruck gefunden werden müsse. Dies Zusammenwirken wird nun von ihnen für den besonderen Fall des Gleichgewichtes eingehend untersucht, und auf Grund der Versuche sprechen sie, geleitet von der eben entwickelten Anschauung über den Mechanismus der chemischen Prozesse, folgende zwei Gesetze aus, nämlich das Gesetz von der Wirkung der Massen und das Gesetz von der Wirkung des Volums, aus welchen dann die Gleichgewichtsbedingungen für die im System wirkenden Kräfte hergeleitet werden.

Beide Gesetze werden von ihnen mechanisch nicht begründet, sondern ohne weiteres gesetzt und folgendermassen ausgesprochen: „Die Substitutionskraft ist unter im übrigen gleichen Verhältnissen direkt proportional dem Produkt der Massen, nachdem jede in eine bestimmte Potenz erhoben ist."

Die entsprechende Formel lautet, wenn M und N die wirksamen Mengen und a und b Konstanten sind:

$$1. \qquad W = \alpha\,(M^a N^b).$$

„Wenn dieselben Massen der wirkenden Stoffe sich in verschiedenen Volumina befinden, so ist die Wirkung dieser Massen umgekehrt proportional dem Volum."

Die entsprechende Formel lautet, wenn V und $V^1$ die Volumina sind:

$$2. \qquad W^1 = \alpha\left(\frac{M}{V}\right)^a\left(\frac{N}{V}\right)^b; \quad W^2 = \alpha\left(\frac{M}{V^1}\right)^a\left(\frac{N}{V^1}\right)^b.$$

Die beiden vorstehenden Gesetze von Gulgberg und Waage stellen ihrem innersten Kerne nach Kopien der beiden Bestandteile des Newton'schen Massenanziehungsgesetzes dar, nämlich das erste Gesetz die den Massen proportionale Wirkung nach einer gewissen Potenz, da bei den chemischen Vorgängen sich die reine Massenproportionalität nicht sinnfällig nachweisen liess, während das zweite Gesetz für den tiefblickenden Physiker das Abbild des räumlichen Massenwirkungsgesetzes Newton's ist und statt auf die durch die Radien dargestellten Entfernungen auf die dadurch bedingten Raume Bezug nimmt. Auch hierbei wird, da nach den zahlreichen Versuchen über die Dichtigkeitsänderungen der festen und flüssigen Stoffe die einfache Proportionalität des Volumens nicht zur Uebereinstimmung mit den Beobachtungen führt, das Volumen in eine bestimmte Potenz erhoben.

In beiden Fällen ist die Anlehnung an das Newton'sche Massenwirkungsgesetz allerdings äusserlich gewahrt, aber durchaus nicht eine innere Begründung für die potentielle Wirkungsweise gegeben noch auch die dem Volumen umgehrte Wirkung der Massen aus mechanischen Grundprinzipien abgeleitet worden. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, dass das auf das Zwischenvolumen sich beziehende räumliche Kraftbethätigungsgesetz, wie es bereits in Robert Mayer's Schriften (siehe S. 111 seiner Mechanik, 2. Auflage) ausgesprochen und in der Dynamik des Himmels benutzt und später von E. Dühring, van der Waals u. a. für die Spannung der Gase an der Hand der Beobachtungen thatsachlich

bestätigt worden ist, überhaupt nicht bekannt gewesen zu sein scheint, von der Ableitung dieses Gesetzes aus der von Newton gefundenen mit der Entfernung quadratischen Wirkungsweise ganz abgesehen. Die Arbeiten von Guldberg und Waage können daher nur als zur Hälfte rein mathematischer Art und zur anderen wichtigeren Hälfte rein experimenteller Art gelten. Die Ergebnisse des letzten Teils dieser Arbeiten sind innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Versuche unanfechtbar, während die mathematisch-analytische Entwickelung auf recht unsicherem Fundamente ruht und einer eingehenden Prüfung und Kritik bedürftig ist. Eine derartige Kritik schon hier geben zu wollen, dürfte über das Ziel der vorliegenden Arbeit hinausgehen, da ja hier zunächst an der Hand der von den beiden schwedischen Forschern angestellten zahlreichen Versuche das alte, mechanisch leicht verständliche chemische Massenwirkungsgesetz geprüft werden soll.

Zu diesem Zwecke sind diese Versuche, welche aus No. 104 von Ostwald's Klassikern entnommen sind, nach der oben angeführten allgemeinen Zustandsgleichung der Stoffe

$$V_n = V_0 (1 + \alpha - \beta n)^n \text{ bezw. } V_n = V_0 (1 - \alpha + \beta n)^n \text{ bezw. } V_n = V_1 \frac{1-\alpha^n}{1-\alpha}$$

umgerechnet und in den nachfolgenden Tabellen die theoretischen Ergebnisse mit den Beobachtungswerten zusammengestellt worden. Es bezeichnet t die Zeit oder die Dauer der Reaktion, n die Anzahl der Moleküle der ursprünglichen Stoffe, x die zersetzte Menge des unlöslichen Stoffes, y die unveränderte Menge desselben Stoffes in Prozenten, Q den Anfangswert des unlöslichen Stoffes in Grammen.

### I. Einfluss der Zeit.

| No. | Temperatur | Stoffe | + Stunden | x % | y % | ber. x |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 100° | $BaSO_4$ + | 5,4 | 24,45 | 75,55 | 24,45 |
| | | $K_2CO_3$ + | 23 | 26,5 | 73,36 | 27,39 |
| | | 66,67 $H_2O$ | 36,4 | 27,4 | 73,0 | 27,4 |
| 2. | 100° | $BaSO_4$ + | 0,35 | 13,04 | 85,9 | 13,04 |
| | | $K_2CO_3$ + | 0,73 | 18,3 | 81,3 | 19,2 |
| | | 100 $H_2O$ | 1,5 | 18,9 | 81,1 | 22,9 |
| | | | 2,6 | 22,3 | 77,2 | 23,3 |
| | | | 5,0 | 23,4 | 76,6 | 23,6 |
| | | | 7,5 | 23,6 | 76,0 | 23,6 |
| | | | 9,3 | 23,3 | 76,2 | 23,6 |
| | | | 24 | 23,5 | 76,6 | 23,6 |
| | | | 48 | 23,5 | 76,2 | 23,6 |
| | | | 70 | 23,6 | 76,1 | 23,6 |
| 3. | 100° | $BaSO_4$ + | 1 | 8,5 | 89,7 | 8,5 |
| | | $K_2CO_3$ + | 6,5 | 16,5 | 82,7 | 17,2 |
| | | 500 $H_2O$ | 24 | 17,2 | 84,3 | 17,4 |
| | | | 40,6 | — | 81,8 | 17,4 |
| | | | 45,2 | 16,5 | 81,8 | 17,4 |
| | | | 68,0 | 16,95 | — | 17,4 |
| | | | 70 | 17,4 | 82,4 | 17,4 |
| | | | 117 | — | 82,4 | — |

| No. | Temperatur | Stoffe | Tage | x % | y % | ber. x |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4. | 100° | $BaSO_4$ + | 1 | 8,7 | 90,5 | 8,7 |
| | | $K_2CO_3$ + | 2 | 11,1 | 89,02 | 12,1 |
| | | 1000 $H_2O$ | 6,5 | — | 85,5 | 13,9 |
| | | | 24 | 12,7 | 86,24 | 14,2 |
| | | | 79 | 14,2 | 84,1 | 14,4 |
| 5. | 100° | $BaCO_3$ + | 0,667 | 37,7 | | 31,8 |
| | | $K_2SO_4$ + | 1 | 43,2 | | 42,0 |
| | | 100 $H_2O$ | 1 | 44,1 | 55,3 | 42,0 |
| | | | 1,1 | 41,8 | 56,6 | 42,0 |
| | | | 1,2 | 43,7 | — | 42,0 |
| | | | 2 | 50,7 | 46,2 | 59,5 |
| | | | 2,8 | 54,1 | — | 65,8 |
| | | | 3 | 54,4 | 46,4 | 66,8 |
| | | | 3,8 | 53,2 | 42,1 | 69,8 |
| | | | 4 | 58,0 | | 69,8 |
| | | | 4 | 55,8 | 39,4 | 72,0 |
| | | | 8,5 | 61,1 | 37,6 | 72,0 |
| | | | 11 | 62,6 | 34,2 | 72,0 |
| | | | 16,1 | 65,7 | 34,1 | 72,0 |
| | | | 18,9 | 65,9 | 33,7 | 72,0 |
| | | | 25 | 66,5 | 29,4 | 72,0 |
| | | | 30 | 68,0 | 29,4 | 72,0 |
| | | | 46 | 70,2 | | 72,0 |
| | | | 58,3 | 70,5 | 30,6 | 72,0 |
| | | | 72 | 72,1 | 27,9 | 72,0 |
| 6. | 100° | $BaCO_3$ + | 1 | 35,5 | 63,6 | 35,5 |
| | | $K_2SO_4$ + | 3 | 52,3 | 47,6 | 61,6 |
| | | 500 $H_2O$ | 9 | 60,1 | 39,4 | 69,9 |
| | | | 19 | 66,9 | 32,6 | 70 |
| | | | 46,6 | 66,9 | 29,2 | 70 |
| | | | 112,6 | 76,2 | 21,1 | 70 |
| | | | 255 | 73,8 | 25,8 | 70 |

| No. | Temperatur | Stoffe | Stunden | x % | y % | ber. x |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 6. | 100° | $BaCO_3$ + | 255 | 72,4 | 27,0 | 70 |
| | | $K_2SO_4$ + | 279 | 80,1 | 20,1 | 70 |
| | | 500 $H_2O$ | 403 | 80,0 | 19,2 | 70 |
| 7. | 100° | $BaCO_3$ + | 1,8 | 36,8 | 60,9 | 35,7 |
| | | $K_2SO_4$ + | 1,8 | 35 7 | 62,5 | 35,7 |
| | | 1000 $H_2O$ | 5,6 | 54,0 | 44,5 | 60,3 |
| | | | 8,6 | 55,8 | 43,0 | 64,6 |
| | | | 21,2 | 66,3 | 31,3 | 66,3 |
| | | | 46,5 | 68,8 | 29,6 | 66,3 |
| | | | Tage | | | |
| 8. | 15° | $BaSO_4$ + | 0,44 | 5,1 | 94,9 | 4,2 |
| | | $K_2CO_3$ + | 0,44 | 5,2 | 94,8 | 4,2 |
| | | 500 $H_2O$ | 1 | 8,1 | 91,9 | 8,0 |
| | | a) $BaSO_4$, | 2 | 13,3 | 86,7 | 12,0 |
| | | 0,18 % | 5 | 16,4 | 83,6 | 15,5 |
| | | Wasser ein- | 6 | 16,9 | 83,1 | 15,8 |
| | | schliessend | 10 | 17,9 | 82,1 | 16 |
| | | | 14,1 | 17,7 | 82,3 | 16 |
| | | | 17,2 | 17,7 | 82,3 | 16 |
| | | | 25 | 18,0 | 82,0 | 16 |
| | | | 28 | 20,3 | 79,7 | 16 |
| | | | 30 | 19,9 | 80,1 | 16 |
| | | | 45 | 19,1 | 80,9 | 16 |
| | | b) wasser- | 2,6 | 6,2 | 93,8 | 6,0 |
| | | frei | 6 | 8,9 | 91,1 | 10,6 |
| | | | 12,3 | 14,5 | 85,5 | 15,9 |
| | | | 35 | 16,2 | 83,8 | 16 |
| | | | 61 | 16,9 | 83,1 | 16 |
| 9. | 3° | $BaSO_4$ + | 3 | 2,0 | 98,0 | 2,0 |
| | | $K_2CO_3$ + | 7,4 | 2,8 | 97,2 | 2,8 |
| | | 100 $H_2O$ | 12,2 | 2,6 | 97,4 | 2,97 |
| | | | 17 | 2,9 | 97,1 | 2,99 |
| | | | 32,3 | 3,2 | 96,8 | 3 |
| | | | 36 | 3,2 | 96,8 | 3 |
| | | | 50 | 3,5 | 96,5 | 3 |
| | | | 410 | 4,1 | 95,9 | 3 |
| | | | 421 | 4,1 | 95,9 | 3 |
| 10. | 3° | $BaCO_3$ + | 0,36 | 39,4 | — | 40 |
| | | $K_2SO_4$ + | 0,5 | 46,1 | | 49,4 |
| | | 100 $H_2O$ | 0,8 | 58,1 | | 62,8 |
| | | | 0,9 | 62,2 | | 65,8 |
| | | | 3 | 65,2 | | 79,8 |
| | | | 5,2 | 73,3 | | 80 |

| No. | Temperatur | Stoffe | Tage | x % | y % | ber. x |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 10. | 3° | $BaCO_3$ + | 7,8 | 74,6 | | 80 |
| | | $K_2SO_4$ + | 10 | 84,3 | | 80 |
| | | 100 $H_2O$ | 12,3 | 81,4 | | 80 |
| | | | 16 | 81,7 | | 80 |
| | | | 20 | 85,1 | | 80 |
| | | | 32 | 85,9 | | 80 |
| | | | 40 | 88,6 | | 80 |
| | | | 50 | 90,5 | | 80 |
| | | | 60 | 91,2 | | 80 |
| | | | 379 | 91,6 | | 80 |
| | | | 400 | 92,9 | | 80 |
| | | | 411 | 92,3 | | 80 |
| | | | Stunden | | | |
| 11. | 5° | $BaCO_3$ + | 4 | 52,4 | | 50 |
| | | $5K_2SO_4$ + | 8 | 61,7 | | 72,2 |
| | | 500 $H_2O$ | 21,8 | 78,0 | | 89 |
| | | | 72,1 | 96,0 | | 90 |
| | | | 171,3 | 97,0 | | 90 |
| | | | Tage | | | |
| 18. | 4° | $BaCO_3$ + | 1,6 | 67,0 | | 51,3 |
| | | $Na_2SO_4$ + | 1,6 | 64,4 | | 51,3 |
| | | 500 $H_2O$ | 3 | 69,3 | | 70 |
| | | | 5 | 78,4 | | 80,3 |
| | | | 5,9 | 84,6 | | 82,3 |
| | | | 14 | 84,2 | | 84,97 |
| | | | 14 | 84,6 | | 84,97 |
| | | | 30 | 90,7 | | 85 |
| | | | 30 | 88,9 | | 85 |
| 19. | 4° | $BaCO_3$ + | 0,96 | 88,5 | | 88 |
| | | $3Na_2SO_4$ + | 0,96 | 91,7 | | 88 |
| | | 500 $H_2O$ | 2,025 | 94,7 | | 94,5 |
| | | | 2,025 | 94,1 | | 94,5 |
| | | | 5 | 95,0 | | 95 |
| | | | 5 | 94,3 | | 95 |
| 20. | 4° | $3BaCO_3$ + | 0,96 | 74,4 | | 75 |
| | | $Na_2SO_4$ + | 0,96 | 74,9 | | 75 |
| | | 500 $H_2O$ | 2,025 | 82,7 | | 86,97 |
| | | | 2,025 | 82,4 | | 86,87 |
| | | | 5 | 87,9 | | 87 |
| | | | 5 | 87,0 | | 87 |

Besprechung der vorstehenden Tabellen soll demnachst zugleich mit derjenigen der Versuche über den Einfluss der Massen in einer besonderen Arbeit folgen.

# ERWIDERUNG AN HERRN DR. WILHELM PFANHAUSER JUN.

(Antwort auf die »Entgegnung gegen Dr. A. Fischer«).

Herrn Dr. Pfanhauser möchte ich nur als Schlusswort erwidern, dass auch ich auf eine unsachliche Diskussion verzichte. Wer meine Arbeiten »Ueber den Ersatz des Mononatriumsulfits durch Dinatriumsulfit in cyankalischen Kupferbädern« in Heft 9 des VIII. Jahrg. d. Ztschrft. und »Ueber den Ersatz des Mononatriumsulfits durch Dinatriumsulfit in cyankalischen Messingbädern« in Heft 11 desselben Jahrganges durchgelesen hat, wird zugeben, dass Herr Dr. Pfanhauser in seiner »Entgegnung« in Heft 2 d. Jahrg. die unsachliche Diskussion eröffnet hat. Herr Dr. Pfanhauser setzt dieselbe auch in seiner neuesten »Engegnung« in Heft 4 d. Jahrg. noch fort; er wirft mir vor: »Herr Dr. Fischer ist eben noch immer der irrigen Ansicht, dass 14 g $Na_2CO_3$ und 20 g $NaHSO_3$ in der Weise auf einander reagieren, dass sich 24 g $Na_2SO_3$ bilden müssen und ein Ueberschuss von ca. 4 g $Na_2CO_3$ verbleibt.« Hätte Herr Dr. Pfanhauser meine Arbeit »Ueber den Ersatz des Mononatriumsulfits durch Dinatriumsulfit in cyankalischen Kupferbädern« aufmerksam gelesen, so hätte er meine Aeusserung dort finden müssen: »dass die Einwirkung der beiden Salze (Mononatriumsulfit und Dinatriumcarbonat) auf einander in der beträchtlichen Verdünnung, wie sie die Vorschrift verlangt, keine vollständige ist, sondern dass noch unverändertes Mononatriumsulfit vorhanden bleibt.«

Eine Diskussion, die auf so ungerechtfertigten Grundlagen sich aufbaut, ist im höchsten Grade — »unsachlich«.

Dr. Armin Fischer.

## REFERATE.

**Ueber elektrolytisches Beizen der Metalle.** Von F. Loppé. (L'Electrochimie, VII. 1902.)

Gegenwärtig beizt man die metallischen Platten dadurch, dass man sie entweder in saure oder in alkalische Lösungen taucht. Für Eisen, Kupfer und die Legierungen des letzteren wendet man saure Lösungen an, für Aluminium und Zink jedoch alkalische Lösungen.

Diese Beizverfahren sind jedoch langwierig und teuer; die Lösung wird schwächer, und es ist sehr schwierig, das Metallsalz, wenn das Metall einen gewissen Wert hat, aus der Lösung wiederzugewinnen; endlich wirken die Bäder ätzend, was für das Metall sehr nachteilig und für die Arbeiter sehr gefährlich ist, und ferner ist es sehr schwierig, die flüssige Säure einzudampfen, wenn sie nicht mehr gebraucht werden kann.

Von den vielen zahlreichen Verfahren hat sich in der Praxis nur ein einziges in grösserem Massstabe, dasjenige von Cowper Coles, eingebürgert. Es wird zum Beizen der eisernen Kesselröhren angewendet, erfordert aber ebenfalls ein saures Bad.

Die Vereinigte Elektrizitäts-Aktiengesellschaft von Wien und Budapest hat sich ein Beizverfahren patentieren lassen, welches in Hinsicht auf Schnelligkeit wie auf Sparsamkeit bemerkenswerte Resultate ergiebt.

Dieses neue Verfahren ist für alle Metalle anwendbar; auch hat es den Vorteil, dass das Bad nicht schwächer wird. Ferner kann man das gelöste Metall, wo es sich der Mühe lohnt, leicht wiedergewinnen, und ausserdem kann die Lösung, welche neutral ist, ohne Nachteil eingedampft werden.

Der Elektrolyt ist ein Alkalisalz; die eine der Elektroden besteht aus dem zu beizenden Metall, die andere aus Kohle oder aus einem Metall, das nicht angegriffen wird. (Sie kann jedoch auch aus dem zu beizenden Metall bestehen.)

Bei Eisen, Kupfer oder Legierungen des letzteren wird das zu beizende Metall als Anode benutzt. Das sich auf der Anode bildende Metalloxyd wird durch das Alkalioxyd gefällt, so dass das Oxyd beständig gereinigt wird.

Zink und Aluminium dagegen werden als Kathode benutzt. Auf dieser bildet sich ein Alkalizinkat oder ein Alkalialuminat, so dass das Zink und das Aluminium als Oxyde gefällt werden.

Das Bad kann gleichzeitig zur Entfettung der metallischen Oberflächen dienen; in diesem Falle wird das Metall als Kathode angewendet, und die Lösung welche für den Durchgang des Stromes hergerichtet ist, löst das Fett auf.

Wenn man das Verfahren zum Beizen der Eisenplatten anwendet, welche zur Herstellung des Weissblechs dienen, verfährt man folgendermassen:

Als Elektrolyt nimmt man eine 20% Lösung von Natriumsulfat, wie es in den Fabriken hergestellt wird, während die Elektroden sämtlich aus dem zu beizenden Eisen bestehen.

Man lässt zuerst den Strom in einer Richtung fliessen, so dass die die Anoden bildenden Platten gebeizt werden, während diejenigen, welche die Kathoden bilden, entfettet werden. Hierauf werden die gebeizten Platten entfernt und durch neue ersetzt. Nun wird der Strom umgekehrt, so

dass die Platten, die während der vorhergehenden Operation entfettet wurden, nun gebeizt und die neu eingesetzten Platten entfettet werden. Ist die Operation beendet, so nimmt man die gebeizten Platten heraus, ersetzt sie durch neue und kehrt den Strom von neuem um. Der Prozess wird in dieser Weise fortgesetzt, so dass also die Platten zuerst entfettet und nachher gebeizt werden. Die Dauer des Prozesses hängt natürlich von der Intensität des Stromes ab. Bei einem Strom von 60 bis 120 Ampère pro qm der zu beizenden Platte dauert jeder Vorgang etwa eine halbe Stunde. Da jede Platte zwei Prozessen unterworfen wird, beträgt der Stromverbrauch 60 bis 120 Ampère pro qm Platte. Da ferner die mittlere Potentialdifferenz 4 Volt beträgt, beträgt der Verbrauch an Energie 240 bis 480 Wattstunden pro qm Platte, ist also sehr gering.

Die Platten werden in Rahmen aus Eisendraht eingebracht, die mit Blei umgeben sind und die von dem Elektrolyten nicht angegriffen werden. Die Rahmen haben eine innere Breite von 20 mm, und wird die Platte entweder durch eine im oberen Teil vorhandene Oeffnung oder von der Seite des Rahmens eingebracht. Da die Platte sich oft wirft, wird sie im Rahmen derart eingebracht, dass sie denselben an mehreren Punkten berührt, wodurch auch der elektrische Kontakt gesichert wird.

Die Rahmen werden parallel zu einander angeordnet und durch Holzstücke von einander isoliert. Andererseits sind die Rahmen paarweise mit einem Leiter verbunden, derart, dass die zwischenliegenden Rahmen die andere Elektrode bilden und mit einem zweiten Leiter in Verbindung stehen.

Die Kasten bestehen gewohnlich aus Beton. Die Gesamtheit der Elektroden kann behufs Einsetzen von neuen Platten herausgenommen werden.

Beim Durchfluss des Stromes tritt eine starke Gasentwickelung auf, und die Lösung wird trübe. Die Flüssigkeit erwärmt sich, und es bilden sich schwarze oder rotbraune Flocken von Eisenhydroxyd, die sich am Boden des Gefässes absetzen oder an der Oberfläche schwimmen. Die Flüssigkeit wird mittels einer Pumpe in Zirkulation versetzt und in einen Reinigungsapparat übergeführt, aus welchem sie in das Gefäss zurückkehrt.

Die Potentialdifferenz beträgt pro Gefäss 4 Volt ungefähr; man kann bei hoherer elektromotorischer Kraft mehrere Gefässe mit einander verbinden.

Dieses Verfahren ist in der grossen Eisenblechfabrik zu Teplitz in Bohmen versucht worden, wo nun auch die für den Grossbetrieb notwendigen Apparate aufgestellt worden sind.

—hl.

**Die elektrolytische Fabrikation des Antimons.**
Von J. Isart (L'Electricien, 17. V. 1902).

Zu den Metallen, welche einer Behandlung durch die Elektrolyse in der Elektro-Metallurgie noch nicht unterworfen wurden, gehört das Antimon.

Dieses Metall, das im Akkumulatorenbau zur Herstellung der Gitterplatten und als Zusatz zu Legierungen verwendet wird, gewinnt von Tag zu Tag an immer grösser werdender Wichtigkeit. Die billigste Kraftquelle zur Fabrikation des Antimons waren die natürlichen Wasserfälle in gebirgigen Gegenden, in deren Nähe sich Antimonerzlager befanden.

Von den Werken, welche sich mit der Fabrikation des Antimons befassen, sind unter anderen zu nennen: die Firma Siemens & Halske in Wien, in Banya (Ungarn), in Nakety (Neu-Caledonien), wo das natürliche Schwefelantimon in Ueberfluss vorhanden ist. Leider sind die Ergebnisse des letzten Werkes nicht bekannt.

Alle diese Werke arbeiten nach einem Verfahren, das auf folgendem Prinzip beruht: Lösung des Schwefelantimons in einem Schwefelalkali und Elektrolyse der Flüssigkeit. Im Grunde ist diese Methode nur die direkte Anwendung der bekannten elektrochemischen Analyse, und die einzelnen industriellen Verfahren unterscheiden sich nur durch die Art und Weise, in der die Bildung der Polyschwefelsalze in grossen Mengen verhindert werden.

Bei der Elektrolyse kommt es vor, dass das Molekül des Antimonglanzes $Sb_2 S_3$ geschieden wird: $Sb_2$ wandert nach der Kathode, der Schwefel dagegen nach der Anode. Dieser tritt, anstatt sich niederzuschlagen, mit dem Ueberschuss von Schwefelalkali in Verbindung und giebt mehr und mehr konzentrierte Polyschwefelverbindungen. Die grössere Dichtigkeit des neuen Bestandteils bewirkt eine vollkommene Ausbreitung in der Flüssigkeit, was man an der immer brauner werdenden Färbung des Bades erkennen kann. Alsdann tritt ein Moment ein, in welchem das niedergeschlagene Antimon sich wieder lost. Das Gleichgewicht kann alsdann gestort und das Metall von neuem gefällt werden nur durch eine Vergrosserung des Potentialunterschiedes; andererseits begreift man leicht, da der Grad der Vulkanisation eine Funktion der Masse des freigewordenen Metalles ist, dass von einem gewissen Punkte aus die Spannung beständig zunimmt und infolgedessen ein industrielles Verfahren unmöglich oder mindestens zu gefährlich macht.

Siemens & Halske vermeiden diese Schwierigkeit, indem sie von NaHS ausgehen. Jedoch wird der Uebelstand nicht gänzlich beseitigt.

Nach Engelhardt indessen würde die Schwefelsäure auf den Antimonglanz als wirkliche Säure einwirken, wobei Schwefelwasserstoff frei wird, d. h. es werden dadurch die drei Schwefelatome unterdrückt, welche das Bad in der gewöhnlichen Zeit polysulfurieren würden:

$$Sb_2 S_3 + 6\, Na\, HS = Sb_2 S_3 \cdot 3\, Na_2 S + 3 H_2 S$$
$$Sb_2 S_3 \cdot 3\, Na_2 S + 6\, H = Sb_2 + 6\, Na\, HS.$$

Die Elektrolyse würde also nur zur Zersetzung des Wassers und zur Transportierung der zur Fällung des Antimons auf der Kathode notwendigen Wasserstoffionen dienen.

Dr. Wilhelm Borchers wendet das Natriummonosulfat an. Nach diesem sind die Reaktionen folgende:

1. Elektrolyse des Wassers:

$$3\,H_2O = 6\,H + 3\,O.$$

2. An der Kathode:

$$Sb_2S_3 + 3\,Na\,2\,S + 6\,H = Sb_2 + 6\,NaHS.$$

3. An der Anode:

$$6\,NaHS + 3\,O = 3\,H_2O + 3\,Na_2S_2.$$

Man kommt also zur angedeuteten Polysulfurierung.

Die einzige rationelle Operation würde also der reine und einfache Niederschlag des Schwefels an der Anode sein, was leicht zu erreichen ist. Man erschwert aber alsdann den guten Verlauf des Prozesses infolge der ungeheueren Vergrösserung des Widerstandes, der durch den Niederschlag entsteht und der theoretisch bis zur vollkommenen Isolation der positiven Elektrode führen würde.

Man muss also einen anderen absorbierenden Körper als Schwefelnatrium finden, der imstande ist, sich der Schwefelionen im Augenblicke ihrer Entstehung zu entledigen.

Verschiedene Versuche unter der Mitarbeiterschaft von Léon Thomas haben zu folgender Lösung des Problems geführt.

Der Antimonglanz wird durch Schwefelnatrium behandelt, das ihn als gewöhnlichen Sulfoantimonit auflöst. Zur Elektrolyse verwendet man einen Apparat mit Diaphragma; in die Kathodenzelle bringt man den gelösten Antimonglanz und in die Anodenzelle eine Lösung von Aetznatron. Das Ganze wird durch einen Zusatz von etwas Ammoniaksalz besser leitend gemacht.

Die auf ihre einfachste Form geführten Reaktionen konnen wie folgt ausgedrückt werden.

1. Auflösung des Antimonglanzes in normales Sulfoantimonit:

$$Sb_2S_3 + 3\,Na_2S = 2\,SbS_3Na_3.$$

2. In der Kathodenzelle wird $Sb_2$ frei, das niedergeschlagen wird, und $S_3$, das durch das Diaphragma hindurchgeht. Das Schwefelnatrium wird regeneriert und von neuem gelöst:

$$2\,SbS_3Na_3 = Sb_2 + S_3 + 3\,Na_2S.$$

3. In der Anodenzelle findet die Elektrolyse des Wassers statt:

$$3\,H_2O = 6\,H + 3\,O.$$

Die Ionen des Schwefels, der in Gegenwart des Natrons und Wasserstoffes entsteht, geben zuerst Monosulfür:

$$6\,NaOH + 3\,S + 6\,H = 3\,Na_2S + 6\,H_2O.$$

Hierauf Polysulfür auf gewöhnliche Art und Weise.

Je nach der Menge des Natrons kann in gleicher Weise sich Schwefelhydrat bilden, das bei Berührung mit dem Sauerstoff sofort ein Polysulfür giebt:

$$6\,NaOH + 6\,S + 12\,H = 6\,NaHS + 6\,H_2O$$
$$6\,NaHS + 3\,O = 3\,Na_2S_2 + 3\,H_2O.$$

Es folgt also, dass bei allen Methoden der Schwefel absorbiert wird, und man mit Hilfe des Diaphragmas die Sulfuration weit führen kann. In der Praxis wird man jedoch beim Monosulfür $Na_2S$ stehen bleiben.

Dieses Verfahren wird in dem Werk von Cassagnas angewendet.

R.

---

## PATENTBESPRECHUNGEN.

**Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen.** — Eduard Haag in Halensee b. Berlin. — D. R. P. No. 125004.

Die Vorrichtung besteht aus einer trichterförmigen Zersetzungszelle, welche über einer schmelzflüssigen Kathode angeordnet ist. Dicht unter dem Anodenrost der Zelle ist eine durchlässige Einlage aus Glaswolle oder Asbest angebracht, welche das Aufsteigen und Verbrennen der im Kathodenspiegel abgeschiedenen Metallkügelchen an der Oberfläche des Elektrolyten verhindern soll.

---

**Verfahren zur Darstellung von Carbiden.** — Christian Diesler in Koblenz. — D. R. P. No. 125209.

Zum Zwecke, die Carbidbildung zu fördern, mithin mit einem geringeren Kraftverbrauch als bisher eine gleiche oder höhere Ausbeute an Carbid zu erzielen, wird das Verfahren unter Druck und bei Luftabschluss ausgeführt. Entweder evacuiert man das betreffende Gefäss und setzt es nachher unter Kohlensäuredruck, oder man verwendet kohlensaure Salze im Gemisch mit Kohle zum Zwecke, durch Abspaltung der Kohlensäure bei der Reaktion im geschlossenen Gefäss einen Gasdruck zu erhalten.

---

**Verfahren zur Darstellung von Permanganat mittels Elektrolyse unter Anwendung einer manganhaltigen Anode.** — Georges Jean Adolphe Griner in Paris. — D. R. P. No. 125060.

Zur Ausführung des Verfahrens verwendet man zweckmässig eine Anode aus Mangancarbid. Bei dem Nachlassen bezw. Aufhören der Permanganatbildung wird durch Fortsetzung der Elektrolyse der Ueberschuss von Natronhydrat dadurch aus dem Anodenraum entfernt, dass man eine verdünnte Lösung von Aetznatron unmittelbar um den Anodenraum bezw. in dem Kathodenraum zirkulieren lässt, worauf das Natriumpermanganat aus der so vom Ueberschuss an Aetznatron befreiten Permanganatlösung einfach durch Eindampfen in gebrauchsfähiger fester Form gewonnen werden kann.

---

**Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten der alkalischen Erden und des Magnesiums.** — Dr. Albert R. Frank in Charlottenburg. — D. R. P. No. 125207.

Als Kathodenflüssigkeit werden derartig konzentrierte Lösungen der Bisulfite der alkalischen Erden und des Magnesiums angewendet, dass sich die entstandenen Hydrosulfite während der Elektrolyse in fester Form ausscheiden.

---

**Sammlerelektroden.** — Knickerbocker Trust Company in New-York. — D. R. P. No. 125306.

Die Elektrode besteht ausschliesslich aus wirksamer Masse ohne metallene Zwischenlagen und ist durch Formieren auf der einen Seite als positive, auf der andern Seite als negative Polelektrode ausgebildet.

**Sammlerelektrode.** — Knickerbocker Trust Company in New-York. — D. R. P. No. 125307. (Zusatz zum Patente No. 125306.)

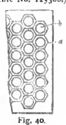



Fig. 40.

Die zweipolige Masseelektrode ist, um ihr grössere Festigkeit zu geben, aus kleineren Masseplatten *b* zusammengesetzt, die mit einem Rahmen *a* aus nicht leitendem Stoff versehen sind und keine metallene Zwischenlagen besitzen. Die Elektrode wird wie im Hauptpatent durch Formieren auf der einen Seite als positive auf der anderen Seite als negative Polelektrode hergestellt.

**Verfahren zur Herstellung von Kautschuk- und Guttapercha-Ersatzmitteln.** — Dr. August Foelsing in Charlottenburg. — D. R. P. No. 125314.

Oele oder Fisch- und Robbentran werden unter Zusatz geringer Mengen Säure der elektrolytischen Oxydation durch einen Strom von niedriger Spannung, aber hoher Stromstärke bis zur vollständigen Erstarrung unterworfen.

**Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen mit über einer schmelzflüssigen Metallkathode angeordneter trichterförmiger Zersetzungszelle.** — Eduard Haag in Halensee bei Berlin. — D. R. P. No. 125337.

Um das Springen der Zersetzungszelle sowie das Erstarren des Elektrolyten und das hierbei eintretende Versetzen der Abflussöffnung der Zelle zu verhüten, wird die Zelle während der Elektrolyse mit einer Flüssigkeit von hohem Siedepunkte (z. B. Paraffin) umschlossen, welcher die Wärme zugeführt wird, und die ihrerseits eine allmähliche gleichmässige Erhitzung sowie Abkühlung des Behälters und des Elektrolyten bewirkt und während der Elektrolyse die Temperatur konstant erhält.

**Verfahren zur Herstellung festhaftender glatter galvanischer Niederschläge.** — Friedrich Darmstädter in Darmstadt. — D. R. P. No. 125404.

Der Bäderlauge werden solche feste oder flüssige, einen chemischen Einfluss nicht ausübende Körper zugesetzt, welche geeignet sind, bei hinreichend starker Bewegung der Flüssigkeit durch Anstossen an die Kathoden die an denselben sich ansetzenden Wasserstoffbläschen zu beseitigen, sowie die Niederschläge zu glätten.

**Elektrolyt für Aluminium-Kondensatoren oder Gleichrichter.** — Siemens & Halske, Akuengesellschaft in Berlin. — D. R. P. No. 125769.

Der Elektrolyt besteht aus einer wässerigen Lösung von Magnesiumbikarbonat oder Calciumbikarbonat.

**Negative Polelektrode für galvanische Elemente aus Zink mit Zinkamalgamfüllung.** — Wilhelm Erny in Halle a. S. — D. R. P. No. 125787.

Das Zinkamalgam füllt den Zwischenraum zwischen zwei mit einander verbundenen Zinkzylindern aus, von denen der der positiven Polelektrode zugewandte Zylinder aus einem Zinkdrahtgeflecht oder aus einem Zinkblech besteht, das mit Durchbrechungen versehen ist.

**Verfahren zur Herstellung einer röhrenförmigen Elektrodenschutzvorrichtung.** — Dr. Anton Nettl in Prag. — D. R. P. No. 125882.

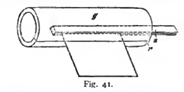



Fig. 41.

Eine an beiden Enden offene Röhre *g* aus chemisch indifferentem und nicht leitendem Material, etwa aus Glas, wird mit einem feinen Längsriss *r* versehen, der durch geeignete Spreizmittel wie etwa zwei in Wasser aufquellende Holzdorne *h* geöffnet wird. Zwischen den beiden Dornen ist eine Leiste *l* aus leicht schmelzbarem Metall eingezwängt, die dem Drucke der beiden Dorne widerstehen kann. Nun wird von dem einen Rohrende aus das in eine Kupferleitung *z* eingelötete Platinblech

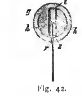



Fig. 42.

in den Schlitz *r* so eingeschoben, dass die Zuleitung *z* im Inneren des Rohres, das Platinblech sich aussen befindet. Das Ganze wird darauf auf eine solche Temperatur gebracht, dass die Leiste *l* zum Schmelzen kommt. Die im Rohrmantel herrschende Spannung schliesst sofort den Riss *r*, das Platinblech festklemmend. Die Holzdorne *h* können leicht entfernt werden und der Riss *r* von innen mit einem entsprechenden Kitte überstrichen werden.

**Giessform für Rippen-Sammlerplatten.** — Dr. Lehmann & Mann in Berlin. — D. R. P. No. 126320.

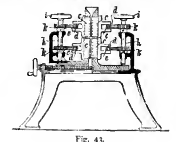



Fig. 43.

Die die Giessform bildenden zusammengehörigen Kernlamellengruppen *c* werden durch ein einziges Kurvenschubgetriebe *i*, *k*, *h*, *c*, *d* folgeweise zurückgezogen, so dass die Rippenplatte leicht aus der Form genommen werden kann.

**Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung verschieden starker galvanischer Niederschläge auf demselben Gegenstand.** — William Y. Back in Bristol, V. St. A. — D. R. P. No. 126053.

Die Gegenstände werden in bekannter Weise zwischen zwei Anoden aufgehängt, jedoch paarweise mit den weniger stark zu überziehenden Seiten gegen einander gekehrt angeordnet. Infolge des gegenseitigen Schutzes gegen die Stromwirkung wird so auf den einander zugekehrten Seiten ein schwächerer Niederschlag als auf den Aussenseiten erzielt.

**Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Benutzung einer Quecksilberkathode.** — Josiah Wyckliffe Kynaston in Liverpool. — D. R. P. No. 126317.

Der Apparat ist dadurch gekennzeichnet, dass neben den Anoden mehrere horizontale Platten über einander angeordnet sind, die wie der Boden der Zelle eine dünne und weit ausgebreitete Schicht von Quecksilber tragen. Hierdurch wird ermöglicht, die Anoden mit einer Kathode von sehr grosser Oberfläche zu umgeben.

**Elektrodenmasse für Stromsammler.** — Reinhold Knoebke in Leipzig-Gohlis. — D. R. P. No. 126422.

Die wirksame Masse wird aus einem Gemisch von Bleioxyden und Bleischwamm, der mit Wasserstoff beladen ist, hergestellt. Der Bleischwamm wird aus einer Bleinitratlösung gewonnen und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, um Reste der Salpetersäure aus dem Bleischwamm zu entfernen. Der Mischung können bekannte Bindemittel, sowie zur Erhöhung der Leitfähigkeit Graphit, Koks u. s. w. zugesetzt werden.

## ALLGEMEINES.

**V. Internationaler Kongress für angewandte Chemie. Berlin 1903.** Der V. Internationale Kongress für angewandte Chemie, der erste seiner Art auf deutschem Boden, wird in der Pfingstwoche des nächsten Jahres im Reichstagsgebäude zu Berlin abgehalten werden. Hervorragende Vertreter der deutschen Wissenschaft and Industrie sind zu einem Organisations-Komitee zusammengetreten, welches bereits eine Reihe von Sitzungen abgehalten und die Organisation des Berliner Kongresses im grossen Rahmen festgelegt hat. Ehrenpräsident des Kongresses ist Geheimer Rat Professor Dr. Cl. Winkler in Freiberg i. S., Präsident: Geheimer Regierungsrat Professor Dr. Otto N. Witt in Berlin, Schatzmeister: Dr. H. T. Böttinger, Mitglied des Hauses der Abgeordneten, Direktor der Elberfelder Farbenfabriken.

Der Kongress erregt schon jetzt das hohe Interesse der Reichs-, Staats- and städtischen Behörden. Dem grossen Komitee sind bereits beigetreten: der Herr Reichskanzler Graf von Bülow, die Herren Staatssekretäre von Posadowsky-Wehner, von Richthofen und von Thielmann, die Herren Minister Möller, von Rheinbaben und Dr. Studt, der Präsident des Deutschen Reichstages, Graf von Ballestrem, der Fürst von Donnersmarck, die Gesandten Graf von Lerchenfeld (Bayern), Freiherr von Varnbüler (Württemberg), Freiherr von Stengel (Sachsen-Meiningen), Dr. von Jagemann (Baden) und Dr. Klügmann (Hansastädte), Staatsminister von Gossler, Oberpräsident der Provinz Westpreussen, Oberbürgermeister Kirschner, ferner Vertreter des Herrenhauses und des Hauses der Abgeordneten sowie der Grossindustrie Deutschlands.

Vom Auslande wird die Entsendung offizieller Delegierten zum Berliner Kongress erhofft werden. Die Stadt Berlin bringt dem Kongress ein reges Interesse entgegen, welches in geeigneter Form zum Ausdruck gelangen wird.

In allen Kulturländern der Erde ist die Bildung von Organisations-Komitees teils geschehen, teils angeregt.

Der Kongress wird mit einem Begrüssungsabend am Dienstag den 2. Juni 1903 beginnen. Am Mittwoch den 3., Freitag den 5. und Montag den 8. Juni werden Plenarsitzungen abgehalten werden, für welche bereits Vorträge hervorragender Forscher zugesagt sind.

Die Spezialberatungen des Kongresses werden in folgenden 11 Sektionen stattfinden:

- Sektion I: Analytische Chemie, Apparate und Instrumente.
- Sektion II: Chemische Industrie der anorganischen Produkte.
- Sektion III: Metallurgie, Hüttenkunde und Explosivstoffe.
- Sektion IV: Chemische Industrie der organischen Produkte.
  - Subsektion A: Organische Präparate inklusive Teerprodukte.
  - Subsektion B: Farbstoffe und ihre Anwendung.
- Sektion V: Zuckerindustrie.
- Sektion VI: Gährungsgewerbe und Stärkefabrikation.
- Sektion VII: Landwirtschaftliche Chemie.
- Sektion VIII: Hygiene. Medizinische und pharmazeutische Chemie. Nahrungsmittel.
- Sektion IX: Photochemie.
- Sektion X: Elektrochemie und physikalische Chemie.
- Sektion XI: Rechts- und wirtschaftliche Fragen in Verbindung mit der chemischen Industrie.

Der Verein Deutscher Chemiker, die Deutsche Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie und der Verein Deutscher Zuckertechniker haben bereits beschlossen, ihre nächstjährigen Hauptversammlungen an den Internationalen Kongress zu Berlin anzugliedern.

Dass ein rühriges Lokalkomitee dafür Sorge tragen wird, den Besuchern der im Pfingstgewande prangenden Reichshauptstadt den Aufenthalt daselbst auch durch gesellige Veranstaltungen aller Art zu einem erfreulichen zu machen, bedarf kaum der Erwähnung.

Die Versendung der Einladungen zu dem V. Internationalen Kongress für angewandte Chemie, Berlin 1903, soll im Spätherbst dieses Jahres erfolgen. Der Teilnehmerbeitrag ist auf 20 Mark festgesetzt.

Anfragen und Mitteilungen sind an das Bureau des Kongresses, Charlottenburg, Marchstrasse 21, zu richten, in welchem Herr Dr. G. **Pulvermacher** als wissenschaftlicher Sekretär fungiert.

**Ein internationaler Elektrizitätspreis.** Die Kommission für den im Jahre 1898 von dem ausführenden Komitee der damaligen italienischen Ausstellung in Turin, der dortigen Handelskammer und der königlichen Akademie der Wissenschaften gestifteten Preis **Galileo Ferraris** hat, wie wir der Zeitschrift »La Nature« entnehmen, beschlossen, den internationalen Wettbewerb am den genannten Preis zu erneuern, und zwar für den September dieses Jahres, wo in Turin ein Denkmal des berühmten Forschers enthüllt werden wird. Der Preis besteht in 15000 Lire, zuzüglich der Zinsen seit seinem Stiftungsjahre, und ist dem Urheber einer Erfindung zuzuerkennen, welche in den industriellen Anwendungen der Elektrizität einen markanten Fortschritt darstellt. Den Preisbewerbern ist es freigestellt, Abhandlungen, Zeichnungen, Maschinen oder Apparate, die auf ihre Erfindung Bezug haben, der Jury einzusenden. Die Schiedsrichter, welche von dem Komitee ernannt werden, sollen in den Stand gesetzt werden, die angebotenen Erfindungen etc. auch praktisch auf ihren technischen Wert zu prüfen. Endtermin für die Einsendungen ist der 15. September 1902 und die Adresse: Secretariat de la commission pour le prix Galileo Ferraris, près le Comité Administratif de la Ire Exposition Internationale d'Art décoratif moderne 1902, Turin, via Ospedale 28.

**Einheitliche Bezeichnung elektrischer Grössen.** Die Frage einer einheitlichen Bezeichnungsweise ist für die Fachlitteratur der ganzen Welt von so hohem Werte, dass man den Versuch der Einführung einer solchen für die in der Elektrotechnik vorkommenden Grössen nur mit Freuden begrüssen kann. Wir beglückwünschen den Elektrotechnischen Verein in Berlin, dass er die schon wiederholt aufgetauchten diesbezüglichen Bestrebungen neuerdings aufgegriffen und zur Ausarbeitung eines geeigneten Vorschlages ein Komitee eingesetzt hat. Dieses Komitee hat vorläufig einen Entwurf ausgearbeitet und denselben der allgemeinen Beurteilung übergeben, damit auf Grund dieses Entwurfes oder etwaiger Gegenvorschläge eine allgemein gültige Einigung zustande kommen könnte. Der »Elektrotechnische Verein zu Wien« hatte von diesen Bestrebungen schon vor Veröffentlichung des ersten Entwurfes Kenntnis und hat beschlossen, diese Bestrebungen nach Möglichkeit zu fördern und für die auch in Oesterreich durchzusetzende allgemeine Annahme der zu beschliessenden Bezeichnungen thunlichst Sorge zu tragen. Wir bringen daher nachstehend den ersten Entwurf zur Kenntnis unserer Leser. Voraussichtlich werden im Herbst dieses Jahres die neuerlichen Beratungen des hierfür von dem Elektrotechnischen Vereine in Berlin eingesetzten Komitees beginnen.

## Vorschlag zu einheitlicher Bezeichnung der in den Formeln am häufigsten vorkommenden Grössen.

| No. | Grösse oder Eigenschaft | Zeichen |
|---|---|---|
| | **1. Grundmaasse.** | |
| 1 | Länge | $L, l$ |
| 2 | Masse | $M, m$ |
| 3 | Zeit | $T, t$ |
| | **2. Zahlen, geometrische und mechanische Grössen.** | |
| 4 | Windungszahl | $N$ |
| 5 | Fläche, Oberfläche | $S, s$ |
| 6 | Radius | $R, r$ |
| 7 | Raum, Volumen | $V$ |
| 8 | Winkel, Bogen | $\alpha, \beta \ldots$ |
| 9 | Geschwindigkeit | $v$ |
| 10 | Drehzahl | $d$ |
| 11 | Wechselgeschwindigkeit, Frequenz | $n$ |
| 12 | Beschleunigung | $a$ |
| 13 | Kraft | $F, f$ |
| 14 | Arbeit | $A$ |
| 15 | Leistung | $P$ |
| 16 | Wirkungsgrad | $h$ |
| 17 | Druck, Spannung | $p$ |
| 18 | Trägheitsmoment | $K$ |
| 19 | Dreh- u. stat. Moment | $D$ |
| 20 | Dichte, spec. Gewicht | $\delta$ |
| | **3. Wärme- und Lichtgrössen.** | |
| 21 | Temperatur | $\mathfrak{T}$, t*) |
| 22 | Wärmemenge | $\mathfrak{Q}$ |
| 23 | Wärmeausdehnungskoëffizient | $a$ |
| 24 | Lichtstärke**) | $J$ |
| 25 | Lichtstrom | $\Phi$ |
| 26 | Beleuchtung | $E$ |
| 27 | Flächenhelle | $e$ |
| 28 | Lichtabgabe | $Q$ |
| | **4. Magnetische Grössen.** | |
| 29 | magnetische Menge | $\mathfrak{m}$ |
| 30 | magn. Moment | $\mathfrak{M}$ |
| 31 | Magnetisierungsstärke | $\mathfrak{J}$ |
| 32 | magnet. Kraft, magnet. Feldstärke | $\mathfrak{H}$ |
| 33 | magnetische Induktion | $\mathfrak{B}$ |
| 34 | magnetisierende oder magnetomotor. Kraft | $\mathfrak{F}$ |
| 35 | Menge der Kraftlinien | $\mathfrak{Z}, \mathfrak{z}$ |
| 36 | magnet. Widerstand | $\mathfrak{W}$ |
| 37 | magnet. Durchlässigkeit, Permeabilität | $\mu$ |
| 38 | magnet. Aufnahmevermögen, Susceptibilität | $\kappa$ |
| 39 | Koëffizient d. magnet. Hysterese | $\eta$ |
| | **5. Elektrische Grössen.** | |
| 40 | Elektromotor. Kraft | $E, e$ |
| 41 | Potentialdifferenz | $U, u$ |
| 42 | Widerstand | $W, w$ |
| 43 | Stromstärke | $J, i$ |
| 44 | Elektrizitätsmenge | $Q, q$ |
| 45 | Kapazität | $C, c$ |
| 46 | Selbstinduktionskoëffizient | $L_s$ |
| 47 | Koëffizient der gegenseitigen Induktion | $L_m$ |
| 48 | spez. Widerstand | $\rho$ |
| 49 | spez. Leitungsvermögen | $\gamma$ |
| 50 | Dielektrizitätskonstante | $\vartheta$ |
| 51 | elektrochemisches Aequivalent | $\alpha$ |
| 52 | Wirbelstromkonstante | $\beta$ |
| 53 | Elektrische Arbeit und Leistung werden wie mechanische Arbeit und Leistung bezeichnet. | |

*) $\mathfrak{T}$ für die absolute, t für die vom Eispunkt zu rechnende Temperatur.

**) Die Lichtgrössen sind durch Beschluss des Elektrotechnischen Vereins, des Verbandes Deutscher Elektrotechniker und des Deutschen Vereins der Gas- und Wasserfachmänner festgesetzt.

## BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

**Blasehke. Wörterbuch der Elektrotechnik.** II. Teil. Französisch, deutsch, englisch. Leipzig 1902. Verlag von S. Hirzel. Preis M. 5,—.

Indem wir auf unsere frühere Besprechung von Teil I hinweisen, geben wir unseren Lesern von dem Erscheinen des zweiten Teiles dieses ausgezeichnet bearbeiteten Wörterbuches Kenntnis.

**Gertel, Prof. Dr. Hans. Ueber die Anwendung der Lehre von den Gasionen auf die Erscheinungen der atmosphären Elektrizität.** Braunschweig 1901. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis M. —,60.

**Benischke, Dr. Gustav. Elektrotechnik in Einzeldarstellung.** Braunschweig, Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Heft 1. Die Schutzvorrichtungen der Starkstromtechnik gegen atmosphärische Entladungen. Preis M. 1,20, geb. M. 1,60. Heft 2. Der Parallelbetrieb von Wechselstrommaschinen. Preis M. 1,20, geb. M. 1,60.

**Liesegang, Dr. Paul E. Der Kohle-Druck.** (Mit Ergänzungen von Dr. Ed. Liesegang.) 12. durchgesehene Auflage. Mit 24 Abbildungen. Leipzig 1902. Ed. Liesegangs Verlag (Rud. Helm). Preis M. 2,50.

**Vietor, Ernst,** dipl. Ingenieur. **Die Cyankalium-Laugung von Golderzen.** (James Park's »Cyanide Process of Gold-Extraction«.) Autorisierte Ausgabe. Mit Titelbild, 14 Tafeln und 15 Abbildungen. Wien, A. Hartleben's Verlag. Preis geh. M. 5,—, geb. M. 5,80.

Wie der Verfasser in dem Vorwort sagt, ist das Buch ein Lehrbuch für Studierende, Hüttenchemiker und Werkmeister. Für diese war ein Werk über Cyankaliumlaugung eine dringende Notwendigkeit, da in den deutschen Lehrbüchern über Metallurgie dieses wichtige Gebiet nur flüchtig gestreift wird, ohne eine genaue Beschreibung des Verfahrens zu geben. Diesem Bedürfnis will das vorliegende Buch abhelfen, das in seinem ersten Teile auf die Theorie, analytischen Methoden und Laboratoriumsversuche ausführlich eingeht, sodann die Apparatur der Laugung, den Zinkfällungs- und Siemens & Halske-Prozess eingehend beschreibt und zum Schluss Schilderungen von Cyankaliumlaugereien in allen Erdteilen liefert.

**Andés, Louis Edgar. Blattmetalle, Bronzen und Metallpapiere, deren Herstellung und Anwendung.** Mit 50 Abbildungen. Wien, A. Hartleben's Verlag. Preis geh. M. 5,—, geb. M. 5,80.

In dem uns vorliegenden Buche hat der Verfasser ein Compendium der Blattmetall- und Bronzefarbenfabrikation und deren Anwendung geschaffen, welches in jeder Hinsicht den Hersteller dieser so wichtigen und vielverbreiteten Produkte, wie auch den Verbraucher derselben befriedigen wird. Eine kurze Einleitung giebt die allgemeinen Verhältnisse dieses Fabrikationszweiges in gedrängter Form, ihre Bedeutung und an dieselbe schliesst sich die ebenfalls nur in Kürze und soweit es notwendig ist gegebene Beschreibung der Rohmetalle und ihre Prüfung. Die technischen Ausführungen über die Fabrikation des Blattmetalles und der Bronzefarben lassen nichts zu wünschen übrig und sind bei denselben auch die jüngsten Fortschritte mit in Betracht gezogen. Die Abschnitte über die bronzeartigen Substanzen, die gewissermassen einen Ersatz bilden, die Fabrikation von Artikeln aus Bronzepulvern, die Herstellung der Metallpapiere, die Goldleisten und die ausführlichen Anleitungen über die Anwendung von Blattmetallen und Bronzefarben, sowie die den Schluss bildenden Bronzemaschinen sind von hohem Interesse, so dass das Buch, welches die einzige Schrift ist, die diesen Industriezweig behandelt, allseits mit Nutzen und Befriedigung gelesen werden wird.

## GESCHÄFTLICHES.

**Aachen.** Die deutschen Elektrizitätswerke zu Aachen von Garbe, Lahmeyer & Co., Aktiengesellschaft, versenden soeben einen sehr ausführlichen Katalog über ihre Gleichstromdynamos und Gleichstrommotoren. Erstere werden in Grössen von 110, 220, 440, 550 Volt gebaut, bei denen die zwischenliegenden höheren Spannungen von 120, 125, 240, 245, 480 und 500 Volt durch einfache Tourenerhöhung erreicht werden. Zum Laden von Akkumulatorenbatterieen führt die Firma Dynamos für Doppelspannung von 110 bis 600 Volt aus. Die Fabrikation umfasst ferner die Herstellung von Dynamomaschinen und Motoren für Wechselstrom und Drehstrom, sowie von Transformatoren für beide letzteren Arten des elektrischen Stromes. Ausserdem liefert die Firma Motoren in jeder gewünschten Ausführung und Spannung für direkten Zusammenbau mit Spezialmaschinen, wie Drehbänke, Bohrwerke, Frais- und Hobel-, Schleifmaschinen, Centrifugen und verwandte Apparate, Kolbenpumpen, Centrifugalpumpen, Ventilatoren, Aufzüge, Spills, Walzwerke, Krahne, Brauereimaschinen, kurzum für Maschinen in allen nur denkbaren Betrieben. Der Weltruf der Firma, die sich seit 1886 mit der speziellen Konstruktion und Fabrikation von Dynamomaschinen und Elektromotoren befasst, bürgt für eine solide und gute Ausführung der Maschinen. Interessenten seien daher auf den neu erschienenen Katalog besonders aufmerksam gemacht.

Von dem Ansehen der deutschen Industrie im Auslande zeugt der Umstand, dass der Firma **Siemens & Halske,** Akt.-Ges., für St. Petersburg soeben ein Auftrag auf 6000 Flügelrad-Wassermesser erteilt wurde. Die Lieferung muss Ende Juli beginnen und im September bereits die Höhe von 3000 Stück erreicht haben. Die Bedingung einer so beschleunigten Herstellung setzt ein ganz besonderes Vertrauen in die Leistungsfähigkeit der beauftragten Firma auf diesem Spezialgebiete voraus. Siemens & Halske, Akt.-Ges., war die erste Fabrik, welche 1858 in Deutschland Wassermesser herstellte und einführte, und hat die Fabrikation solcher Apparate beibehalten, obwohl sie nicht in den Rahmen der elektrotechnischen Industrie gehört.

Die **Maschinen- und Armaturen-Fabrik vorm. Klein, Schanzlin und Becker** in Frankenthal (Rheinpfalz) sendet uns ein Verzeichnis der bei ihr auf Lager und in Arbeit befindlichen Wasser- und Luftpumpen, das von der Leistungsfähigkeit der Firma Zeugnis ablegt. Interessenten steht dieselbe auf Anfragen gerne zur Verfügung.

Die **Aktien-Gesellschaft Mix & Genest, Telephon- und Telegraphen-Werke, Berlin W.,** hat kürzlich eine Schrift herausgegeben, welche in Gestalt eines illustrierten Führers durch ihre Etablissements und ihre Fabrikation einen vortrefflichen Ueber-

blick über alles gewährt, was auf dem Gebiete der Schwachstromtechnik von allgemeinem Interesse ist.

Bei dem weiten Felde, über welches sich die Schwachstromtechnik verbreitet hat, ist es natürlich, dass sich die Fabrikation immer mehr Spezialzwecken zuwendet, sei es auf den Gebieten der Haustelegraphie, der Telephonie, der Einrichtung von Vermittelungsämtern oder Postnebenstellen, sei es hinsichtlich der Schaffung von Feuermeldeanlagen, Blitzableitern, Wasserstandsfernmeldern, Wächterkontrollapparaten u. s. w., wie sie dem heutigen hohen Entwickelungsstande der Technik entsprechen. Hierfür hat sich die genannte Aktiengesellschaft die dankenswerte Aufgabe gestellt, die vorhandenen Spezialkonstruktionen stetig durch Schaffung neuer Modelle und neuer Anwendungsformen zu erweitern und zu vervollkommnen.

Für diese Bestrebungen ist die offizielle Anerkennung nicht ausgeblieben, indem der Gesellschaft kürzlich für gewerbliche Leistungen die Königlich Preussische Staatsmedaille verliehen worden ist.

Da diese Schrift eine geschmackvolle and gediegene Ausstattung erhalten hat, wird sie nicht allein für den ausgedehnten Kundenkreis der Firma, sondern vielmehr für jeden Freund und Interessenten unserer heimischen Schwachstromtechnik von bleibendem Werte sein.

**Ein Verein zur Wahrung gemeinsamer Wirtschaftsinteressen der deutschen Elektrotechnik**, mit dem Sitze in Berlin, hat sich kürzlich zu dem im Namen bezeichneten Zwecke gebildet and die Herren Kommerzienrat Adt in Ensheim, Direktor Adolf Haefner in Frankfurt a. M. und Kommerzienrat G. Victor Lynen in Stolberg in das geschäftsführende Präsidium gewählt, während die Geschäftsführung in den Händen des Herrn Syndikus Dr. R. Bürner in Berlin ruht.

Das **Technikum Mittweida**, ein unter Staatsaufsicht stehendes höheres technisches Institut zur Ausbildung von Elektro- und Maschinen-Ingenieuren, Technikern und Werkmeistern, zählte im verflossenen 35. Schuljahre 3567 Besucher. Der Unterricht in der Elektrotechnik ist in den letzten Jahren erheblich erweitert und wird durch die reichhaltigen Sammlungen, Laboratorien, Werkstätten und Maschinenanlagen (Maschinenbau-Laboratium) usw. sehr wirksam unterstützt. Das Wintersemester beginnt am 14. Oktober, und es finden die Aufnahmen für den am 23. September beginnenden unentgeltlichen Vorunterricht von Anfang September an wochentäglich statt. Ausführliches Programm mit Bericht wird kostenlos vom Sekretariat des Technikum Mittweida (Konigreich Sachsen) abgegeben. In den mit der Anstalt verbundenen ca. 3000 qm Grundfläche umfassenden Lehr-Fabrikwerkstätten finden Volontäre zur praktischen Ausbildung Aufnahme. Das Technikum Mittweida erhielt anlässlich der Sächs.-Thür. Industrie- und Gewerbe-Ausstellung zu Leipzig die höchste Auszeichnung, die Königl. Sächs. Staatsmedaille, »für hervorragende Leistungen im technischen Unterrichtswesen«.

---

# PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- and Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

## Deutsches Reich.

### Patent-Anmeldungen.

Kl. 21f. B. 29 557. Bogenlicht-Elektroden für freie Lichtbögen. Fa. Hugo Bremer, Neheim a. Ruhr.

Kl. 21b. R. 15 768. Galvanisches Element, bei welchen das Hinüberwandern des Metalles der Depolarisationslösung zur negativen Polelektrode durch eine metallhaltige Zwischenwand verhindert wird. Josef Rieder, Leipzig, Ranftsche Gasse 11.

Kl. 21f. G. 16 789. Elektrische Lampe, bei welcher Gase oder Dämpfe von Quecksilber oder ähnlichen Substanzen zum Leuchten gelangen. General Electric Company, Schenectady, New York.

Kl. 48a. L. 16 600. Verfahren zur Herstellung von Metallniederschlägen durch Kontakt. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen.

Kl. 12i. C. 9772. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten and Perchloraten. Pierre Lederlin, Chedde, Frankr.

Kl. 21a. K. 22 466. Verfahren zur Fernübertragung von Photographien. Dr. Arthur Korn, München, Hohenzollernstr. 1a.

Kl. 21f. S. 15 483. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus den Carbiden der seltenen Erden. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21h. Sch. 17 974. Elektrischer Löt- und Schweissapparat. W. Schuen, Aachen, Templergraben 18.

Kl. 21c. E. 8046. Elektrischer Widerstand. The Electric Controller & Supply Company, Cleveland.

Kl. 21l. A. 8766. Elektrische Bogenlampe mit zwei Lichtbögen zwischen drei Elektroden. Lorens Sigfrid Anderson, Stockholm.

Kl. 21c. E. 8039. Verfahren zur Herstellung von Isoliermaterial für elektrotechnische Zwecke. Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 21h. G. 15 876. Verfahren und Vorrichtung zur Erhitzung von Arbeitsstücken im elektrolytischen Bade; Zus. z. Pat. 130 947. Joseph Girlot, Jannet, Belg.

Kl. 21b. E. 7654. Sammlerelektrode, bei welcher in den grösseren Durchbrechungen einer metallenen Tragplatte mit wirksamer Masse gefüllte Behälter aus Metall durch Stauchung festgepresst sind. Thomas Alva Edison, Llewellyn, V. St. A.

Kl. 21g. G. 16 796. Röntgen-Röhre mit unschmelzbaren Elektroden. Dr. Th. Guilloz, Nancy.

Kl. 40a. T. 7722. Anodenträger für die Verarbeitung von pulverförmigem metallischem Kupfer. Luis de Torrès y Quevedo, Santander, Span.

Kl. 40a. T. 8030. Verfahren zur Bearbeitung von Kupfer durch Elektrolyse. Luis de Torrès y Quevedo, Santander, Span.

Kl. 21c. S. 15 884. Flüssigkeitsanlasser für Elektromotoren. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21h. V. 4338. Elektrode für elektrische Oefen aus Kohle oder Graphit mit in der Hitze widerstandsfähigem Ueberzuge. Otto Vogel, Berlin, Nürnbergerstr. 61.

Kl. 48a. W. 16 691. Anodenbürste mit Behälter für den Elektrolyten zum Ueberziehen von zylindrischen oder röhrenförmigen Gegenständen. James Andrew Wilson, Putney, Engl.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

# Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.



**IX. Jahrgang. Heft 6. September 1902.**



## ELEKTROLYTISCHE SEKUNDÄRREAKTIONEN.

Von Prof. *Joseph W. Richards.*

Das Verständnis der Sekundärreaktionen erfordert bedeutende chemische Kenntnisse; und zwar muss das Studium derselben in erster Linie von der chemischen Seite angefasst werden, darauf erst muss ein Studium der elektrischen Erscheinungen folgen.

Auf diesem Gebiete ist noch sehr vieles unbekannt. Einige der bekanntesten Erscheinungen werden verschieden erklärt. Viele dieser Erscheinungen werden von den einen als sekundäre, von den andern als primäre klassifiziert und umgekehrt.

Der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit soll einige der Gesetze der primären Elektrolyse und sekundären Reaktionen festlegen, eine Klassifikation der letzteren vornehmen und einige Beispiele erläutern.

Unter Anwendung von Faradays Bezeichnungen will ich folgende Definitionen aufstellen:

Primäre Elektrolyse ist diejenige Wirkung des Stromes, welche die Ionen nach den Elektroden leitet und dieselben als Ionen an den Elektroden freimacht.

Sekundäre Reaktionen sind Reaktionen der Ionen auf sich selbst, die Elektroden oder den Elektrolyten, wobei andere Substanzen als die Ionen an den Elektroden entstehen.

Der Grad, in welchem die primäre Elektrolyse stattfindet, ist bei der Lösung von dem Grade der Diffusion in den Solventen der zersetzten Substanz abhängig. Der Grad, bis zu welchem die Sekundärreaktionen auf den Elektrolyten auftreten, ist in ähnlicher Weise abhängig von dem Grade der Diffusion der sekundären Produkte in die Lösung.

Die während der Elektrolyse verrichtete Arbeit ist zweierlei Art: 1. die zur Ueberwindung des Ohm-Widerstandes nötige Arbeit und 2. die Arbeit, welche als chemische Energie latent gemacht wird. Zu dieser kann die der Peltier-Wirkung gleichkommende Arbeit hinzugefügt werden; doch ist diese letztere im allgemeinen so klein und in einer so geringen Anzahl von Fällen genau bekannt, dass ich sie aus der folgenden Betrachtung ausgeschlossen habe.

Wenn $R_e$ der Ohm-Widerstand des Elektrolyten, d. h. der Widerstand des Elektrolyten gemessen bei Wechselstrom, und $V_e$ die zur Ueberwindung dieses Widerstandes nötige Spannung bei einer Stromstärke von A Ampère, ist, so ist

$$V_e = R_e \times A.$$

Wenn $V_d$ die Spannung ist, welche zur Erzeugung der Energie nötig ist, die als chemische Energie latent gemacht ist, so ist die totale Spannung

$$V = V_c + V_d = (R_c \times A) + V_d,$$

und die Totalenergie, in Watt ausgedrückt, ist:

$$W = V \times A,$$

worin $V_c \times A$ als Wärme im Elektrolyten auftritt und $V_d \times A$ als chemische Energie latent gemacht ist.

Die Energie, welche als chemische Energie latent ist, schliesst nicht nur die für die primäre Elektrolyse verbrauchte chemische Energie in sich, sondern auch die für die sekundären Reaktionen verwendete. Die erstere, für die primäre Elektrolyse verbrauchte, ist positiv für exothermische Bestandteile, und kann negativ sein, wenn endothermische Bestandteile niedergeschlagen werden.

Die Energie der sekundären Reaktionen, d. h. ihre algebraische Summe, ist gewöhnlich positiv, und unterstützt daher gewöhnlich den Strom, anstatt Energie zu verbrauchen; in einigen wenigen Fällen ist diese Energie negativ, indem sie Wärme aufnimmt, und in diesen Fällen muss der Strom das Deficit decken.

Die erste Bedingung ist die, dass die Energie der sekundären Reaktionen einen integrierenden Teil der Energie des Stromes bildet und sie muss ebenso genau berechnet werden wie die für den primären Niederschlag des Elektrolyten erforderliche Energie.

Die totale chemische Arbeit des Stromes wird durch diejenige dargestellt, welche erforderlich ist, um die Ingredientien des Elektrolyten in die Substanzen zu zerlegen, welche an den Elektroden entstehen, gleichgültig ob primären oder sekundären Ursprungs.

Experimentelle Bestimmung von $V_c$ und $V_d$. Diese wichtigen Faktoren können leicht während der Elektrolyse annähernd bestimmt werden.

Der erstere Ausdruck varriiert direkt mit der Anzahl der durchfliessenden Ampère; wogegen der letztere von der Stromstärke unabhangig ist.

Wenn wir daher zwei Werte der totalen Spannung nehmen, V und $V^1$, mit verschiedenen Stromstärken, A und $A^1$, so bezeichnet $R_c$ die Spannungsdifferenz dividiert durch die Ampèredifferenz. Es ist also:

$$V = V_c + V_d \text{ bei A Ampère}$$
$$V^1 = V_c^1 + V_d \text{ » } A^1 \text{ »}$$
$$\frac{V^1 - V}{A_1 - A} = R_c = \frac{V_c}{A} = \frac{V_c^1}{A^1}$$

Daher $V_c = R_c\,A$ oder $V_c^1 = R_c\,A^1$ und $V_d = V - V_c$ oder $V_d = V^1 - V_c^1$

Der letztere Ausdruck für $V_d$ kann also experimentell beobachtet werden durch Unterbrechen des Stromes und durch Ablesen der rückwirkenden elektromotorischen Kraft. Er fällt gewöhnlich sehr rasch und ist daher auf diesem Wege schwer zu erhalten. Am besten wird er bei Akkumulatoren beobachtet.

Berechnung von $V_c$ und $V_d$. Wenn man den specifischen Widerstand des Elektrolyten in Ohm kennt, kann man $R_c$ aus der Form der Elektroden und ihres seitlichen Abstandes berechnen. Ist R der specifische Widerstand, so ist:

$$R_c = \frac{R \times \text{Entfernung in cm}}{\text{Fläche in qcm.}}$$ und in jedem Falle ist

$$V_c = R_c \times A.$$

Subtrahiert man $V_c$ von der totalen Spannung V, so erhält man $V_d$.

In fast allen Elektrolyten fällt $R_c$ und infolgedessen auch $V_c$ bei Erhöhung der Temperatur und zunehmender Stärke der Lösung.

Der Spannungsverlust, der während der chemischen Arbeit eintritt, kann berechnet werden, wenn alle vorkommenden chemischen Veränderungen bekannt sind und deren Wärmewert aus thermochemischen Tabellen entnommen werden kann.

Für eine einfache Reaktion, z. B. die Zersetzung von geschmolzenem Aetznatron $NaOH$ in geschmolzenes Na und gasförmigen H an der Kathode und O an der Anode, wird es genügen, wenn man die Wärme der Kombination des geschmolzenen Na, gasförmigen H und O zu geschmolzenem $NaOH$ etwa bei 216° C. kennt. Wenn dies in den Tabellen gegeben ist oder aus den in den Tabellen enthaltenen Werten berechnet werden kann, so ist die Wärmeenergie Q, welche für ein chemisches Aequivalent des freigewordenen Sauerstoffes geliefert wird,

$$\frac{Q}{2}$$

und die bei der Zersetzung verbrauchte Spannung beträgt

$$V_d = \frac{Q}{2 \times 23040}$$

Im allgemeinen, wenn Q die Wärme der Veränderung der Endprodukte zu ihrem Zustande im Elektrolyten bedeutet, ausgedrückt pro jedes chemische Aequivalent des frei gewordenen Sauerstoffes, wird dann

$$V_d = \frac{Q_1}{23040}$$

Man sollte stets bedenken, dass $Q_1$ und infolgedessen $V_d$ nur für die Bestandteile und Produkte in gewissen bestimmten physikalischen Zuständen bei einer gegebenen Temperatur (gewöhnlich 15° C.) und bei normalem atmosphärischem Druck bestimmt werde.

Z. B. wenn $H_2$ und O bei normaler Temperatur und Druck zur Flüssigkeit $H_2O$ sich vereinigen, wobei 69000 Kal. entwickelt werden, dann ist:

$$V_d = \frac{69000}{2 \times 23040} = 1{,}50 \text{ Volt.}$$

Jedoch würden $H_2$ und O bei normalem Druck, aber bei 10 Atm. Druck 69000 Kal. entwickeln plus der Arbeit, welche zum Zusammendrücken verrichtet wurde, welche 2,437 Cal. beträgt.

Mithin ist:

$$V_d = \frac{69000 + 1{,}261}{2 \times 23040} = 1{,}53 \text{ Volt.}$$

Mit anderen Worten: um Wasser bei 15° und normalem Druck in Wasserstoff und Sauerstoff zu zerlegen, muss $V_d = 1{,}50$ sein; dieselbe Grösse würde jedoch bei 10 Atm. Druck 1,53 Volt betragen. Bei 1000 Atm. würde die Zahl 1,68 Volt sein, während sie unter der Luftpumpe bei 13 mm Druck auf 1,48 Volt sinkt.

Bezüglich der Temperatur ist die obige Zahl 69000 zulässig nur für die Temperatur 15° und für die Gase bei normalem Druck, welche sich bei jener Temperatur zu **flüssigem** Wasser vereinigen. Die Wärme der Kombination bei etwa 65° ist verschieden. Sie wird erhalten, indem man zu 69000 die Wärme hinzuaddiert, welche notwendig ist, um $H_2$ und O bei konstantem Druck auf 65° zu erwärmen, und diejenige Wärme subtrahiert, die von $H_2O$ bei Sinken der Temperatur von 65° auf 15° abgegeben wird.

Diese Beträge würden folgende sein:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Wärmezunahme von } H_2 : (65-15) \times 6{,}82 = 341{,}0 \\ \quad\text{,,} \qquad\quad \text{,,} \quad O : (65-15) \times 3{,}41 = 170{,}5\end{array}\right\} 511.4$$
$$\text{Wärmeabgabe von } H_2O\ (65-15) \times 18{,}3 = 915$$

woraus die Wärme der Kombination bei

$$65^0 = 69000 + 511{,}5 - 915 = 68\,596{,}5$$

und

$$V_d \text{ (bei } 65^0) = \frac{68596 \cdot 5}{2 + 23040} = 1{,}49 \text{ Volt.}$$

Im allgemeinen kann man also sagen, dass die Wärme bei der Entstehung irgend eines Produktes bei irgend einer Temperatur gleich ist seiner Entstehungswärme bei gewöhnlicher Temperatur **plus** der Wärme, welche notwendig ist, um seine Bestandteile von einer Temperatur auf die andere zu erhöhen (einschliesslich der Wärme, welche beim Wechseln des Zustandes latent wird) und **minus** der Wärme, welche notwendig ist, um das Ganze selbst von einer Temperatur auf die andere zu erhöhen (einschliesslich der Wärme, die durch physikalische Veränderungen latent wird).

Hat man also die Wärme der Kombination bei gewöhnlicher Temperatur, die spezifische Wärme der Bestandteile und ihrer Produkte, also ihre latente Wärme an kritischen Punkten, so ist man im Stande, die Entstehungswärme bei jeder Temperatur zu berechnen, auf welche unsere Wärmeangaben sich erstrecken, und daher die Spannung der Zersetzung bei jener Temperatur abzuleiten.

Ein anderer Faktor, der grossen Einfluss auf die Spannung bei der Zersetzung von Salzen in wässerigen Lösungen ausüben mag, ist die Verdünnung der Lösung. Dies ist ein Punkt, der oft übersehen wird. Die Wärme von Salzlösungen vermehrt sich gewöhnlich, je grösser die Menge des Wassers ist, in welchem sie gelöst sind; daher folgt daraus, dass eine grössere Spannung für die Zersetzung $V_d$ eines Salzes in verdünnter Lösung erforderlich sein wird (unabhängig von irgend welcher Zunahme bei $V_c$ wegen der geringeren Leitungsfähigkeit der schwachen Lösung).

Wenn man eine Zinksulfatlösung elektrolysieren würde und alles Zink niederschlagen wollte, so würde sich die Zersetzungs-Spannung am Ende etwas erhöhen, wie die letzten Spuren Zink aus der verdünnteren Lösung abgeschieden wurden.

Der nächste Punkt, der zu beachten ist, ehe in eine Klassifizierung der sekundären Reaktionen eingetreten werden kann, betrifft die Ionen.

Die Lehren hierüber basieren fast sämtlich auf der modernen physikalischen Chemie, in der **Hittorf** bahnbrechend gewesen war.

Bei binaren Zusammensetzungen erscheinen die basischen Ionen an der Kathode, die sauren Ionen an der Anode. Bei ternären Salzen erscheint die Base an der Kathode, das saure Radikal an der Anode. **Hittorf's** Untersuchungen waren besonders geeignet, die Methode der Zersetzung von Salzen metallischer Säuren zu zeigen, z. B. Chlorkaliumplatin, Natrium-Goldcyanid.

### Sekundärreaktionen.

I. Die Ionen polymerisieren in mehr klomplexen Formen.

II. Die Ionen zersetzen oder trennen sich in einfacheren Formen.

III. Die Ionen reagieren auf die Elektroden.

IV. Die Ionen reagieren auf den Elektrolyten.

I.

Wenn die Ionen einfach sind, z. B. aus nur einem Element bestehen, so sind sie wahrscheinlich Atome jenes Elements. Sie können daher entweder das Element freimachen, einfach als ein einatomiges Gas oder durch Polymerisation als ein mehr komplexes Gas, Flüssigkeit oder festen Körper — je nachdem Temperatur, Druck und möglicherweise auch die Stromdichte vorwiegen; z. B. die Geschwindigkeit, mit welcher die Atome nach den Elektroden wandern.

Wenn Quecksilberchlorid bei 350° elektrolysiert wird, werden die Quecksilberatome als freie Atome, als Quecksilberdampf frei werden. Aehnliche Erscheinungen treten ein, wenn geschmolzene Natrium-, Kalium-, Zink oder Cadmiumverbindungen bei Temperaturen über den Schmelzpunkt der entsprechenden Metalle hinaus elektrolysiert werden.

Zinkjodid würde bei einer hohen Temperatur Zink- und Joddampf, beide im atomistischen Zustande ergeben. Nur solche seltenen Fälle können als strikte Beispiele der Elektrolyse ohne sekundäre Reaktionen angesehen werden.

In fast allen anderen Fällen der Elektrolyse sind die Ionen nicht frei als Atome, sondern polymerisieren häufig zu mehr komplexen Formen, die uns die Elemente in ihrem gewöhnlicheren Molekularzustande ergeben.

Geschmolzenes Natriumchlorid giebt bei hohen Temperaturen einatomigen Natriumdampt und einatomiges Chlorgas (Cl); bei Temperaturen unter 1200° einatomiges Natrium und zweiatomiges Chlorgas ($Cl_2$). Der Spannungsverbrauch bei der Zersetzung würde im letzteren Falle geringer sein, als im ersteren, weil Wärme erzeugt wird, wenn 2 Cl in $Cl_2$ sich verwandeln (Menge unbekannt).

Bei der Elektrolyse von Kaliumjodid bei über 1500° wird das Jod frei als J ohne Polymerisation, bei unter 1500° zu $J_2$. Die Verwandlung 2 J zu $J_2$ erzeugt 28500 Cal. (Boltzmann.) Der Spannungsverbrauch bei der Zersetzung würde daher im letzteren Falle geringer sein als im ersteren, nämlich

$$\frac{28500}{2 \times 23040} = 0{,}62 \text{ Volt.}$$

Wenn Kaliumsulfit bei über 1000° elektrolysiert wird, würde das Kalium als einatomiger Dampf frei werden, während die Schwefelatome sich zu $S_2$ vereinigen oder polymerisieren würden. Zwischen 800° und 720° würde das Kalium wie vorher entweichen, der Schwefeldampf würde jedoch teilweise zu $S_6$ polymerisiert werden und die Zersetzungsspannung vermindert werden. Zwischen 710° und 450° würde das Kalium zu flussigem Metall polymerisieren, wobei es seine latente Verdampfungswärme abgiebt und dadurch um gerade so viel die Wärme vermindert, welche es im Vergleich zu den höheren Temperaturen absorbiert hat. Zwischen 500° und 450° würde der Schwefel als $S_6$ gänzlich frei werden.

Unter 450° würde der Schwefel sich zu flüssigem Schwefel polymerisieren, anstatt zu gasförmigem $S_6$ und die erforderliche Wärmemenge durch seine latente Verdampfungswarme vermindern, eine Grösse, die bisher noch nicht bestimmt ist.

Wenn Wasser unter gewöhnlichen Bedingungen elektrolysiert wird, polymerisieren die H- und O-Ionen zu $H_2$ und $O_2$ Gas, und die bei der Zersetzung absorbierte Spannung, wie aus der Verbindungswärme des $H_2$ und $O_2$ Gas berechnet, beträgt etwa 1,5 Volt. Bei niedrigen Temperaturen indessen werden sich etwa 10 Prozent der O-Atome zu Ozonmolekülen $O_3$ polymerisieren. Wir kennen nicht die Wärmemenge, wenn 2H sich in $H_2$ verwandelt, oder 2 O zu $O_2$ oder 3 O zu $O_3$, aber wir kennen den Wert, wenn sich $O_2$ zu $O_3$ verändert; und zwar

$3O_2 = 2O_3$ entwickeln 72000 Cal.

Es folgt daraus, dass, wenn die Polymerisation in Ozon vollständig wäre, die bei der Zersetzung verbrauchte Spannung geringer sein würde als bei $O_2$, nämlich:

$$\frac{72000}{6 \times 23040} = 0{,}52 \text{ Volt.}$$

Im allgemeinen entwickelt das Niederschlagen der meisten Metalle und das Freiwerden der meisten Gase die unbekannte Wärme der Polymerisations-Wärme aus einfachen ionischen Atomen zu dem gegebenen molekularen Zustande, und wir müssen uns selbst in der Mehrzahl der Fälle mit der Berechnung der Bildungswärme für diese Korper in dem Zustande begnugen, in welchem sie erscheinen, welcher praktisch genügt, wissenschaftlich aber nicht so interessant ist, als wenn wir thermisch alle ver-

schiedenen Stufen der primären und sekundären Reaktionen analysieren könnten.

II.

Die Trennung der Ionen in einfachere Formen ist eine Erscheinuag, die nur bei zusammengesetzten Ionen vorkommt, z. B. bei Radikalen.

Der allgemeine Grundsatz ist, dass stets, wenn das Radikalion nicht ein chemischer Bestandteil ist, der bei der herrschenden Temperatur und Druck bestehen kann, dieses sich notwendig in chemische Bestandteile zerlegt, deren Existenz unzweifelhaft oder möglich ist.

Beispiele hierfür sind zahlreich vorhanden. Das $SO_4$ - Radikal von Sulfaten spaltet sich in $SO_3$ und O, weil es eine chemische Zusammensetzung $SO_4$ nicht giebt.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 $NO_3$ | von Nitraten | spaltet sich in | $N_2O_4$ | und | $O_2$, |
| 2 $P_2O_6$ | „ Posphaten | „ „ „ | 2 $P_2O_5$ | „ | 2 $O_2$, |
| Pt $Cl_6$ | „ Chlorplatinaten | „ „ „ | Pt $Cl_4$ | „ | $Cl_2$, |
| Au $(CN)_2$ | „ Goldcyaniden | „ „ „ | Au CN | „ | CN, |
| 2 $Al_2O_4$ | „ Aluminaten | „ „ „ | 2 $Al_2O_3$ | „ | $O_2$, |
| 2 $CrO_4$ | „ Chromaten | „ „ „ | 2 $CrO_3$ | „ | $O_2$. |

Das allgemeine Bestreben des Radikals ist, eine Minimalmenge seines sauren Bestandteiles frei zu machen, wie $O_2$, $Cl_2$ oder CN, während der grösste Teil in der Verbindung verbleibt und die Verbindung bildet, welche den grösstmöglichen Teil des sauren Bestandteiles enthält; oder, in einigen Fällen, die Verbindung, welche die grösste Verbindungswärme besitzt, so dass die beim Spalten verbrauchte Wärme ein Minimum ist.

Wir besitzen keine Wärmeangaben, welche auf die aufeinanderfolgenden Stufen in solchen sekundären Reaktionen angewendet werden könnten, weil die ionischen Radikale, wie wir annehmen, unmöglich chemische Verbindungen sind.

Es dürfte hier am Orte sein, eine allgemeine Betrachtung auf die chemische Natur der freigewordenen Ionen anzustellen.

Die Kationen sind die elektropositiven Bestandteile des Elektrolyten; sie werden chemisch Basen genannt. Sie befinden sich stets dem metallischen oder basischen Element näher als der Elektrolyt. Wenn sie auf die Elektroden oder den Elektrolysen einwirken, so besteht ihre Wirkung im allgemeinen in einer Reduktionswirkung, d. h. sie sind bestrebt, die Elemente aus der Verbindung auf den elementaren Zustand zu bringen. Ausgenommen ist, wenn sie schwach in der entgegengesetzten Richtung wirken.

Die Anionen sind die elektronegativen Bestandteile des Elektrolyten; sie sind chemisch saure Elemente oder saure Radikale. Sie werden ferner aus dem Elektrolyten in den Säurezustand zurückgeführt.

Wenn sie auf die Elektroden oder den Elektrolyten einwirken, so besteht ihre Wirkung im allgemeinen im Ansäuren, so dass die Verbindungen in höhere Kombinationszustände übergeführt werden. Dieser Einfluss wird allgemein in der Chemie »Oxydieren« genannt, weil sie dadurch allgemein die Form der höheren Oxydationsstufe annehmen; aber der Ausdruck führt oft irre, wenn er auf alle diese Erscheinungen angewendet wird, und ich ziehe daher lieber den Ausdruck »Ansäuern« vor oder, um einen Ausdruck zu bilden, »perduzieren«.

Dieser letztere ist in der Chemie gegenwärtig noch nicht in Aufnahme gekommen, aber er drückt den Begriff, das Gegenteil von »Reduktion« so klar aus, dass ich die Annahme sehr empfehle.

Er stellt einen Ausdruck dar, der vollkommen deckt, was unter Oxydation in seinem allgemeinen Sinne gemeint ist, gleichgültig, ob Sauerstoff entstanden ist, oder nicht.

III.

**Reaktionen der Ionen auf die Elektroden.**

A. Auf die Anode.

B. Auf die Kathode.

In jedem Falle kann die Elektrode fest oder flüssig sein, und das Produkt kann sein:

a. Ein Gas, im Elektrolyten löslich oder nicht löslich;

b. eine Flussigkeit, mit dem Elektrolyt mischbar oder nicht mischbar;

c. ein fester Körper, im Elektrolyten löslich oder nicht löslich.

A. a Die Reaktion des Anions auf die Anode, welche ein Gas bildet, ist eine gewöhnliche sekundäre Reaktion, hauptsächlich da, wo Kohlenanoden in Bädern angewendet werden, welche Sauerstoffverbindungen enthalten. Derartige Fälle kommen im Hall-Prozess bei der Darstellung des Aluminiums vor, und in den Batterien, welche geschmolzene Nitrate und einen Kohlenpol verwenden. Diese letztere Reaktion ist oft als Methode vorgeschlagen worden, die Energie der Oxydation der Kohle direkt in elek-

trische Energie umzuwandeln; und wenn man ein geschmolzenes Salz fände, welches bei einer Temperatur schnell reduziert und durch Kohle oder einen anderen Körper schnell oxydiert wird, könnte dieses Problem eines Tages wohl gelöst werden. Die so nutzbar gemachte Energie würde indessen nur jene der Oxydation zu kohlensaurem Oxyd sein.

Geschmolzenes Chlorkalium spaltet sich bei Rotglut augenblicklich in Chlorid und Sauerstoff, wobei eine beträchtliche Wärmemenge frei wird.

Wenn Platin- und Kohlenpole in das geschmolzene Salz getaucht werden, so wird die Reaktion einen explosiven Charakter annehmen, denn das Zersetzungsbestreben des Salzes allein wird durch die Wärme bei der Vereinigung des Sauerstoffes mit der Kohle vermehrt.

Bei der Darstellung des Aluminiums durch Elektrolyse der gelösten Thonerde mit Kohleanoden verbrennt der Sauerstoff die Kohle zu Kohlenoxydgas.

$$\text{Primär } Al_2O_3 = 2\overset{+}{Al} + 3\overset{-}{O},$$

Sekundar, an der Kathode polymerisieren x Al zu flüssigem Aluminium,

Sekundär, an der Anode, $3O + 3C = 3CO$.

Diese Reaktion an der Anode erzeugt Wärme und erniedrigt daher die Zersetzungsspannung.

Wir haben (CO) = 29160 cal. bei 15°,
oder durch Berechnung = 30367 „ „ 1000°.
Daher die Erniedrigung von

$$V_d = \frac{30367}{2 \times 23040} = 0{,}66 \text{ Volt.}$$

A. b) Beim Raffinieren irgend eines Metalles mittels Elektrolyse greift das Anion die Anode an und bildet von neuem den Elektrolyten. Die Wärme dieser Reaktion ist dieselbe wie diejenige, welche bei der primären Elektrolyse absorbiert wird; die sekundäre Reaktion neutralisiert genau die primäre und $V_d$ wird unterdrückt, wenn die Regeneration vollendet ist.

Beim Fällen von Kupfer aus Kupferoxyd mit Eisenanoden sind die Reaktionen folgende:

$$\text{Primär } CuSO_4 = \overset{+}{Cu} - \overset{-}{SO_4},$$

$$\text{Sekundär an der Anode } -SO_4 + Fe = FeSO_4.$$

(Fortsetzung folgt.)

## WASSERBATTERIE.

Für Arbeiten mit dem Quadranten-Elektrometer unter Anwendung einer Wasserbatterie, z. B. Aufstellung einer Proportion zwischen Elementenzahl u. E.M.K., Vergleichung der E.M.K. verschiedener Elemente u. s. w. ist die Vollkommenheit der Isolation der Batterie von hoher Bedeutung.

Um den Grad der Isolation zu erhöhen, und um ferner der Wasserbatterie eine Form zu geben, durch welche die zum Füllen und Entleeren erforderliche Zeit möglichst gekürzt wird, haben wir die Konstruktion der Batterie einer durchgreifenden Umänderung unterworfen.

Die Anzahl der Elemente $10 \times 10 = 100$ ist beibehalten worden, ebenso das Einsetzen der ganzen Batterie in einen Kasten mit Deckel, da sie sonst zu sehr einstaubt. Der Kasten bietet ausserdem den Vorzug, dass an seiner Vorderwand die entsprechenden Klemmen angebracht werden können.

Bei unserer neuen Konstruktion ist diese Vorderwand aus Hartgummi; sie kann herausgehoben werden und mit ihr die Klemmen und die vordere Reihe der Kupfer- und Zinkstreifen. Die Gläser mit den übrigen Elementen sind in einen an zwei Griffen herausnehmbaren Blecheinsatz mittels eines besonderen Isolierkittes eingegossen. Auf diese Weise sind die Gläser sowohl von

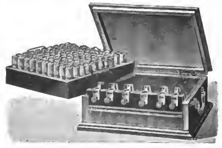


Fig. 44.

einander als auch gegen die Seitenwände und den Boden des Blechkastens isoliert. Da nun die vorderen Kupfer- und Zinkstreifen mit den Klemmen auf Hartgummi montiert

sind, so ist die Isolierung der ganzen Batterie von denkbar bester Beschaffenheit.

Durch den Blecheinsatz ist ein schnelles Füllen der Gläser ermöglicht, ohne dass Wasser in den Holzkasten laufen kann. Von noch grösserem Vorteil jedoch ist der Einsatz beim Entleeren der Batterie, da man nur eine Glasplatte oder dergleichen aufzulegen hat, um ein Herausfallen der Kupfer- und Zinkstreifen zu verhindern und dann den ganzen Blechkasten umkehren kann.

Die Gläschen werden am besten mit destilliertem Wasser gefüllt. Unter Zuhilfenahme mit Spritzflasche mit nicht zu grosser Oeffnung dauert das Füllen nur wenige Minuten. Fliesst ein wenig Wasser über, so schadet das nichts, denn auf dem Isolierkitt kann es sich nicht ausbreiten und lässt sich leicht entfernen. Sollte Wasser in den Holzkasten gelangen, so kann derselbe darunter nicht leiden, da er innen entsprechend lackiert ist.

Wird anstatt destillierten Wassers Leitungswasser verwendet, so sind die zu erzielenden Ausschläge etwas geringer. Unsere Versuche (mit einem Quadranten-Elektrometer) ergaben unter völlig gleichen Bedingungen bei Anwendung destillierten Wassers Ausschläge von 30 mm, bei Leitungswasser von 25 mm.

Nach beendeter Füllung setzt man den Einsatz in den Holzkasten und hat lediglich die Hartgummileiste einzuschieben, um die Batterie gebrauchsfertig zu haben.

Ausser den eingangs genannten Versuchen lassen sich mit dieser Wasserbatterie auch vorzüglich Spannungsversuche ausführen. Man benutzt dazu sehr gut das Kolbe'sche Elektrometer, leitet dessen Gehäuse zur Erde ab und setzt die Kondensatorplatten mit dazwischengelegter Glimmerscheibe auf. Die obere Platte verbindet man mit dem einen Pol der Wasserbatterie, während man den anderen Pol zur Erde leitet. Dann berührt man die untere Kondensatorplatte ableitend mit der Hand, entfernt die letztere wieder, hebt die obere Kondensatorplatte ab, und das Aluminiumblättchen wird die Spannungsdifferenz anzeigen. Ein in dieser Weise ausgeführter Versuch ergab als Mittel aus je 10 Beobachtungen folgende Resultate:

| Anzahl der Elemente | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|
| Ausschläge in Grad | 46,7 | 59,4 | 70,9 | 77,2 | 81,3 |

Die Wasserbatterie gehört ebenfalls, wie das erwähnte Quadranten-Elektrometer, zu der Gruppe von Apparaten für Schülerübungen, welche unter Zugrundelegung von Stewart & Gee's »Practical Physics for schools and junior students of colleges«*) von uns seit Jahren gebaut und bei Gelegenheit des Naturwissenschaftlichen Ferienkursus Berlin 1897 zum erstenmal in Deutschland ausgestellt wurden. (Mitteilung von Leppin u. Masche, Berlin.)

*) Eine Uebersetzung von Karl Noack ist im Verlage von Julius Springer erschienen.

## DIE MAXWELLSCHE THEORIE DER ELEKTRIZITÄT UND IHRE BEDEUTUNG FÜR DIE ELEKTROLYSE.

Von *Dr. Gustav Platner.**)

II.

Es soll zunächst jetzt die analytische Betrachtung der Krafterscheinungen im Raume (Kraftfeld) kurz erörtert werden, besonders auch noch deshalb, weil sie fur die Beurteilung einer neuen Varietät der geladenen Ionen, nämlich der physikalischen Elektronen, von Bedeutung ist.

Die Bewegung materieller Teilchen im Raume lässt sich analytisch in zweierlei Weise verfolgen. Erstlich kann man jedes einzelne Teilchen von gegebener Masse und seine Bewegung nach Richtung und Geschwindigkeit in Bezug auf ein feststehendes oder sich bewegendes Koordinatensystem, dessen Nullpunkt dann mit Vorteil in den Schwerpunkt des ganzen sich bewegenden Systems verlegt wird, einzeln zum Gegenstand der Untersuchung machen. Zweitens aber kann man die Bewegung an bestimmten Stellen des Raumes, unbekümmert, welche Teilchen sich gerade dort befinden, betrachten, was besonders dann von Vorteil ist, wenn die einzelnen Teilchen unter sich völlig gleich sind, also z. B. in der Hydrodynamik.

Bei der Strömung einer Wassermasse, z. B. in einem Flusse, ist der Weg eines

*) S. Heft III, S. 55 ff.

einzelnen Wassermoleküls gleichgültig; hier handelt es sich nur darum, festzustellen, wie viele Wasserteilchen passieren in einer bestimmten Zeit durch ein bestimmtes Raumbezw. Flächenelement am Boden, am Ufer, an der Oberfläche oder an einer anderen Stelle, deren Lage fest bestimmt ist, in welcher Richtung, mit welcher Geschwindigkeit geschieht dies. Ist dieses für ein Raumelement durch Differentialquotienten nach Raum und Zeit allgemeingültig festgestellt, so braucht man nur über den ganzen von der in Bewegung befindlichen Wassermasse eingenommenen Raum und die Zeit zu integrieren, um ein genaues Bild der Strömung zu bekommen.

Sind ganz allgemein an einem bestimmten Punkte $v_x$, $v_y$, $v_z$ die Geschwindigkeitskomponenten der elastischen Verschiebung für flüssige, feste oder gasförmige Körper nach den drei Koordinatenachsen, dann ist an einem um $d_x$ davon in Richtung der x-Achse entfernten Punkte die Geschwindigkeitsänderung bestimmt durch

$\frac{dv_x}{dx}, \frac{dv_y}{dx}, \frac{dv_z}{dx}$ (die Differentiale sind partielle).

Ebenso erhält man in dem Abstand dy und dz in Bezug auf die y-Achse und z-Achse die Differentialquotienten:

$$\frac{dv_x}{dy}, \frac{dv_y}{dy}, \frac{dv_z}{dy} \text{ sowie } \frac{dv_x}{dz}, \frac{dv_y}{dz}, \frac{dv_z}{dz}$$

also im Ganzen neun Differentialquotienten. Es kommen hinzu weitere Differentialquotienten, wenn Strömungen vorhanden sind und die Geschwindigkeit sich mit der Zeit ändert. Beim Wasser könnte z. B. Ebbe und Flut diese Wirkung haben. Man erhält dann $\frac{dv_x}{dt}, \frac{dv_y}{dt}$ etc. Sieht man hiervon ab, so kann die Aenderung der Geschwindigkeitskomponenten nach den Koordinatenachsen zunächst bewirken, dass die Teilchen sich einander nähern bezw. sich entfernen von einander. Man bezeichnet dies als kubische Dilatation bezw. Kompression:

$$\left(\frac{dv_x}{dx} + \frac{dv_y}{dy} + \frac{dv_z}{dz}\right) dt.$$

Aendern sich auch die Geschwindigkeitskomponenten $v_y$ und $v_z$ für dx und $v_x$, $v_z$ für dy, sowie endlich $v_x$, $v_y$ für dz, so erleiden die Teilchen auch noch eine Drehung gegen einander. Die Komponenten dieser Drehungsgeschwindigkeit sind für eine Drehung um die x-Achse, also in der yz-Ebene

$$p = \frac{1}{2}\left(\frac{dv_z}{dy} - \frac{dv_y}{dz}\right)$$

für eine Drehung um die y-Achse, also in der xz-Ebene:

$$q = \frac{1}{2}\left(\frac{dv_x}{dz} - \frac{dv_z}{dx}\right);$$

für eine Drehung endlich um die z-Achse in der xy-Ebene:

$$r = \frac{1}{2}\left(\frac{dv_y}{dx} - \frac{dv_x}{dy}\right)$$

Bei einer Betrachtung dieser Formeln springt sofort die Uebereinstimmung mit den Maxwell'schen Formeln in die Augen. Es entspricht nicht nur bei den ersten Gleichungen

$$A = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

der Maxwell'schen Gleichung

$$A_e = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{4\pi} \mathfrak{E}^2 = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon}{4\pi} (X^2 + Y^2 + Z^2)$$

sondern es entspricht auch in der Gleichung

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dN}{dy} - \frac{dM}{dz} \text{ sich } \frac{dv_z}{dy} \text{ und } \frac{dN}{dy} \text{ sowie}$$

$$\frac{dM}{dz} \text{ und } \frac{dv_y}{dz}, \frac{dL}{dx} \text{ und } \frac{dv_z}{dx} \text{ etc.}$$

Das gleiche gilt für die Komponenten der elektrischen Kraft.

Man kann beide als Geschwindigkeitskomponenten einer Bewegung ansehen. Das ergiebt folgendes wichtige Resultat. Geht man von der Vorstellung aus, dass um die Kraftlinien eine Rotationsbewegung stattfindet in einer Ebene, senkrecht auf ihre Richtung, welche bei den elektrischen Kraftlinien magnetischer Art, bei den magnetischen elektrischer Art ist und sind X, Y, Z bezw. L, M, N die Geschwindigkeitskomponenten dieser Bewegung, so kann man die Maxwell'schen Formeln ohne weiteres hinschreiben unter Berücksichtigung der vom Medium bedingten Konstanten $\mu$ und $\varepsilon$. Findet zugleich elektrische Leitung statt, so ist ein der Leitfähigkeit und Geschwindigkeit proportionaler Betrag in Abzug zu bringen, der in Wärme übergeht. Die für sehr schwierig geltenden Maxwell'schen Gleichungen sind also im Grunde genommen äusserst einfach, und die im Anfang gegebene umständliche Ableitung ist völlig überflüssig, wenn man obige Vorstellung der elektromagnetischen Kraft zu Grunde legt und die Verschiebungsgleichungen der analytischen Mechanik darauf anwendet. Es ergiebt sich ferner noch, dass die kubische Dilatation bezw. Kompression des Aethers Null ist. Die Formeln hierfür lauten also:

$$\frac{dX}{dx}+\frac{dY}{dy}+\frac{dZ}{dz}=0$$

und $$\frac{dL}{dx}+\frac{dM}{dy}+\frac{dN}{dz}=0$$

Diese Formeln spielen in der Optik eine Rolle, denn sie sind eine Bedingung für die Transversalität der Schwingungen. Die von Boltzmann gemachte Bemerkung, die Komponenten der elektromagnetischen Kraft seien Geschwindigkeitskomponenten einer Bewegung, lässt sich also, wie eben gezeigt wurde, strikt durchführen; auch ist, wie besonders betont werden muss, gar keine andere mechanische Interpretation derselben möglich, endlich aber ist die Annahme einer elastischen Verschiebung die Basis, auf welcher Maxwell sein Gleichungssystem selbst aufgebaut hat.

Ein weiterer wichtiger Punkt betrifft die Fortpflanzung einer Bewegung durch ein den Raum erfüllendes Medium. Angenommen, an einer Stelle a des Raumes finde ein Bewegungsantrieb statt und an einer räumlich davon getrennten Stelle b trete eine Wirkung desselben zu Tage. Dann kann analytisch der Vorgang, falls über die Fortpflanzungsweise im Medium gar nichts bekannt sein sollte, auf zweierlei Art aufgefasst und rechnerisch verfolgt werden, derart, dass beide Methoden dasselbe Resultat geben. Die Zeit zwischen beiden Vorgängen, innerhalb welcher also die Bewegung von a nach b gelangt, sei t, die Strecke a bis b sei s.

Die erste Annahme besteht nun darin, dass im Punkte a einer Masse m die Bewegung übertragen wird; dieselbe erhält dann eine Geschwindigkeit $v=\frac{s}{t}$. Ihre lebendige Kraft ist $\frac{1}{2}m\cdot v^2$, und sie fliegt in der Zeit t nach dem Punkte b, wo sie unter Abgabe ihrer lebendigen Kraft entsprechende Arbeit leistet. $A=\frac{1}{2}m\,v^2$. Die zweite Annahme besteht darin, dass die Bewegung in dem Medium von Teilchen zu Teilchen weitergegeben wird, bis sie in der Zeit t nach b gelangt. Diese Zeit, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit hängt dann ab von der Elastizität des Mediums, sie wird um so grösser, je geringer diese ist. Man kann sich eine starre Röhre, einmal mit Wasser, das andere Mal mit Luft gefüllt, denken und durch Eintreiben eines Stempels diese in Bewegung versetzen.

Es ist zunächst klar, dass die Bewegung nach dem zweiten Modus erfolgen kann und doch die Berechnung nach der ersten Annahme richtige Resultate ergiebt. Gegeben ist zunächst A, d. h. die Energie, auch v ist bestimmbar, damit ist die Berechnung von m sehr einfach gegeben.

Solange m nur aus dem Energieumsatz berechnet wird, ist und bleibt diese Grösse aber hypothetisch, daran wird gar nichts geändert, wenn zu diesem Zwecke die verschiedensten Wege eingeschlagen werden. Dieser Vorwurf trifft voll und ganz den neuerdings aufgestellten und besonders von physikalischer Seite verfolgten Begriff der »Elektronen« oder elektrischen Massenteilchen. Es würde hier viel zu weit führen, auf die verschiedenen Methoden ihrer Berechnung, sei es aus Zeemann's Effekt, Kathodenstrahlen oder der Leitung in Gasen etc. näher einzugehen; die eben gegebene Darstellung zeigt, worauf es ankommt, in einfacher Weise. Es ist lediglich die elektrodynamische Wirkung massgebend. Bei der ungeheuren Geschwindigkeit, welche man diesen »fliegenden Ladungen« in bestimmten Fällen zuschreibt und welche Lichtgeschwindigkeit erreicht oder überschreitet, sowie in Anbetracht des hierzu erforderlichen erheblichen Aufwandes äusserer Arbeit muss mit der Möglichkeit gerechnet werden, und diese Annahme findet neuerdings immer mehr Stützen, dass ihre Masse nur eine scheinbare ist. (Man vergl. die Abhandlungen von Des Condres, Drude, Wien u. a.)

Von grosser Wichtigkeit ist es, dass bisher nur bewegliche negative Elektronen physikalisch nachweisbar waren. Würde die ganze Elektronentheorie keinen anderen Erfolg zeitigen, als dass sie wenigstens der zweifellos richtigen unitarischen Auffassung der Elektrizität den Boden schafft und dass sie hierzu dränge, betonte auch Kaufmann in seinem Vortrag auf der Hamburger Naturforscherversammlung, so könnte man ihr schon manches andere verzeihen. In dem eben erwähnten Vortrage sind zwar die Vorzüge dieser Theorie über Gebühr hervorgehoben worden, die schweren Bedenken aber, welche ihr entgegenstehen, nicht erwähnt worden. Als solche müssen hier vor allen Dingen erwähnt werden die für seine Theorie von H. A. Lorentz gemachte Annahme der Ungiltigkeit des mechanischen Prinzips der Reaktion, wie es als Rückstoss bei jeder Schusswaffe bekannt ist, und sodann die Annahme des absolut ruhenden Aethers, sowie die Vorstellung, dass die Wechselwirkung zwischen Aether und Materie allein an elektrische Teilchen und ihre Be-

wegung geknüpft ist. Die beiden hierfür von Lorentz aufgestellten Hypothesen sind: Ein elektrisches Teilchen der Ladung e erfährt unabhängig von seiner Bewegung wegen der elektrischen Erregung des Aethers eine mechanische Kraft K von der Intensität e K, und ein elektrisches Teilchen der Ladung e, das sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, erfährt wegen der magnetischen Erregung des Aethers eine mechanische Kraft $\perp$ v und $\perp$ H von der Intensität $evH \sin (vH):V$.

Es tritt uns hier die alte Fluidumstheorie der Elektrizität in neuer Form entgegen; an die Stelle eines kontinuierlichen strömenden oder ruhenden Agens ist nur ein diskontuirliches, nämlich die Elektronen, getreten. Ausserdem wurde diese Vorstellung mit der Maxwell'schen Theorie dadurch verquickt, dass die Elektronen als Quellen elektrischer Energie betrachtet werden. Sie bewirken eine »Divergenz« der elektrischen Verschiebung im Aether dadurch, dass eine Einwirkung dieses elektrischen Agens auf den Aether eingeführt wurde. Die Materie selbst bleibt dabei ganz aus dem Spiele.

Die Elektrizität wird wie die Materie in Atome geteilt, das sind die Elektronen, und diese treten in Wechselwirkung mit dem Aether. Das mag mathematisch gewisse Vorteile bieten. Die mathematische Brauchbarkeit ist aber noch lange kein Beweis für die Richtigkeit. Wird eine mathematische Grösse in Differentiale zerlegt, so kann das sehr vorteilhaft sein; es wäre aber verfehlt, ihnen nur deshalb eine reale Existenz zuzuschreiben.

Da die Materie hierbei bloss als Statist fungiert, so erscheint sie überflüssig. Diese Konsequenz ist auch frischweg gezogen worden. Die Elektronen sollen die Uratome sein, aus denen die materiellen Atome bestehen, und die gesamte Mechanik, Gravitation etc. wird elektrisch erklärt.

Eine andere Erklärung als eine mechanische giebt es nicht, das ist ein Satz von unanfechtbarer Logik. Dadurch, dass man die Elektrizität an kleinste materielle Teilchen bindet, verzichtet man von vornherein auf jede Erklärung derselben. Ein solcher »Ignorabimus« - Standpunkt ist aber eines wahren Naturfreundes unwürdig. Allein aus dieser Ueberlegung heraus kann man schon der Elektronentheorie ihr hoffentlich recht baldiges Ende prophezeien. Mag sie immerhin nach gewissen Richtungen klärend und fördernd gewirkt haben, eine Zukunft hat sie nicht.

In welcher Weise ferner ein Elektron, welches ein Volumen, aber keine Masse hat und für den Aether mit seinen Störungszuständen durchdringlich ist, durch seine blosse Gegenwart im Aether, bezw. durch seine Bewegung in demselben eine Verschiebung oder Divergenz der elektrischen Verschiebung in demselben bewirken soll, also eine Quelle elektrischer Energie darstellt, ist für mich unfassbar.

Die elektrische Verschiebung im Aether ist zweifellos eine Bewegungserscheinung, wie die oben durchgeführte Diskussion der Maxwell'schen Gleichungen ergiebt. Eine Bewegung kann aber nach den Forderungen der strengen Logik (Wundt) nur durch eine andere Bewegung erzeugt werden. Wo bleibt also die Logik hier!?

Wenn man das Elektron als blossen Begriff, etwa wie den Begriff der Kraftlinie und andere als bequemes Mittel für die Vorstellung und die Rechnung einführen will, ebenso wie man bisher schon von elektrischer Masse und ihrer Verteilung von elektrischem Strom und dergl. sprach, und darauf scheint schliesslich die ganze Sache hinauszugehen, wie schon die »scheinbare Masse« zeigt, so kann man dagegen wohl kaum etwas einwenden. Es kann aber nicht scharf genug dagegen Protest erhoben werden, wenn diesem Begriffe eine reale Existenz zugeschrieben werden soll und derselbe etwa als endgültige Lösung der Frage nach dem Wesen der Elektrizität gelten soll! Das Streben nach einer mechanischen Erklärung der elektrischen Kraft wird damit nicht aus der Welt geschafft, denn es ist logisch durchaus begründet.

Wie stellt sich nun aber die Elektrolyse zu dem Elektronenbegriff? Die Elektronen führen auch eine von den materiellen Atomen getrennte Existenz, können sich frei bewegen, so z. B. durch die Leiter hindurch, was den elektrischen Strom (Konvektionsstrom) verursacht. Freilich haben sich bisher nur negative bewegliche Elektronen nachweisen lassen. Es ist auch absolut keine Aussicht vorhanden, dass die positiven noch gefunden werden. Die von anderer Seite ausgesprochene Erwartung, dass dies auch noch geschehen werde, ist illusorisch. Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation steht und fällt aber mit der dualistischen Auffassung der Elektrizität. Ferner sind die Elektronen ein allgemeiner Bestandteil der Moleküle, auf ihren Schwingungen beruht die Lichtemission. In den durchsichtigen Körpern schwingen sie mit, wenn das Licht derselben durchdringt. Chlornatrium spaltet sich also bei der Auflösung in Chlor- und Natriumatome, welche ihre Elektronen bereits von

vornherein haben, also nicht erst bei der Auflösung erhalten. Was geschieht nun bei der Abscheidung an den Elektroden? In den Leitern bewegen sich Elektronen heran entgegengesetzten Zeichens. Wenn sich das negative Elektron des Chlors mit dem positiven der Anode zu irgend einem indifferenten Stoff verbindet, wo erhält das Chloratom ein neues her? Denn es steht doch nichts im Wege, dasselbe wieder in eine chemische Verbindung überzuführen, z. B. wieder in Kochsalz.

Wie steht es endlich mit den besonderen Eigenschaften der Ionen, welche immer wieder betont werden, und die darauf beruhen sollen, dass sie im Gegensatz zu den in Verbindung befindliehen eine Ladung haben, also mit Elektronen verbunden sind, wenn dieser Unterschied wegfallt.

Wo kommen die ungeheuren Mengen von positiven und negativen Elektronen her, welche etwa eine dauernd im Betriebe befindliche Dynamomaschine nur im Laufe eines Jahres liefert? Wo kommen sie her, wo gehen sie hin? besonders bei der Elektrolyse und im galvanischen Element. Es giebt hier eigentlich nur eine richtige Antwort, und diese lautet: sie entstehen aus anderer Energie Denn diese Annahme bietet die einzige Möglichkeit, nicht mit dem Energieprinzip in heillosen Konflikt zu geraten. Wie sie aus anderer Energie entstehen, so müssen sie aber auch wieder in andere Energie verwandelbar sein. Wann, wo und wie geschieht dies aber?

Mögen die Urheber dieser Theorie, welche einige optische und wenige elektrische Erscheinungen gut, die meisten aber schlecht oder gar nicht erklären kann, sich doch erst einmal selbst über ihre eigene Schöpfung genügend klar werden, bevor sie daran gehen, die ganze Welt und ihre Mechanik damit erklären zu wollen.

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation selbst hat durch den Begriff der physikalischen Elektronen einen Stoss erfahren, der sie geradezu unhaltbar macht. Einmal, weil nur die negativen beweglichen Elektronen sich haben nachweisen lassen, und sodann, weil die Ladung der Ionen bei der Autlösung der Elektrolyte wegfällt, ganz abgesehen von einer ganzen Reihe weiterer Schwierigkeiten. Wenn Kaufmann in seinem oben erwähnten Vortrag das Faraday'sche Gesetz für die Begründung der Ionentheorie in den Vordergrund stellt, so möchte ich doch darauf verweisen, dass, wie ich anderwärts (cf. Mechanik der Atome) gezeigt habe, sich dieses in viel einfaeherer und ungezwungenerer Weise erklären lässt.

Nach dieser Abschweifung, die ieh aber in Anbetracht des Umstandes, dass diese Frage jetzt im Vordergrunde des Interesses und der Debatte steht, dem Leser nicht vorenthalten mochte, soll jetzt in der Erörterung der Maxwell'schen Theorie weiter fortgefahren werden. Die Gleichungen derselben, welche bisher angeführt wurden, beziehen sich auf die elastische Verschiebung im Aether und finden ihre mechanische Interpretation in der Annahme einer Drehung um die Kraftlinien in einer Ebene senkrecht auf deren Richtung. Hier erhebt sich zunächst die Frage, wie erklären sich hieraus die ponderomotorischen Wirkungen? Es muss zugestanden werden, dass der direkte Zusammenhang hier noch fehlt.

Um die Druckkräfte zu bestimmen, geht Maxwell von der Fernkraft bezw. deren Potential aus unter Benutzung der Laplace-Poisson'schen Gleichung. Diese lautet, wenn F das Potential (Kräftefunktion) bezeichnet

$$\frac{d^2 F}{dx^2} + \frac{d^2 F}{dy^2} + \frac{d^2 F}{dz^2} = 4 \pi x \rho$$

Bezeichnet man die Summe der zweiten Differentialquotienten mit $\nabla^2$, so ist die Bezeichnung

$$\nabla^2 F = 4 \pi x \cdot \rho, \text{ also } \rho = \frac{1}{4 \pi x} \cdot \nabla^2 F$$

($\rho$ = räumliche Dichte).

Ferner wird von dem Green'schen Satz*) Gebrauch gemacht. Dieser lautet aber: sind U und V zwei integrierbare und differenzierbare Funktionen von x, y, z, so hat man für einen beliebigen Raum $\tau$, an dessen Grenzen weder U noch V, noch deren Differentialquotienten Sprünge erleiden:

$$\iiint \left( \frac{dU}{dx}\frac{dV}{dx} + \frac{dU}{dy}\frac{dV}{dy} + \frac{dU}{dz}\frac{dV}{dz} \right) d\tau = -\iiint (U \nabla^2 V)\, d\tau - \iint U \frac{dV}{dn} dS$$

$$= -\iiint (V \nabla^2 U)\, d\tau - \iint V \frac{dU}{dn_i} dS.$$

*) Man vergl. hierfür und die folgende Ableitung: Weinstein, Einleitung in die höhere mathematische Physik. Berlin 1901.

Hier ist $n_i$ die nach innen gerichtete Normale der Fläche S.

Der Druck wird nun durch seine drei Komponenten bestimmt, nämlich $P_x$, $P_y$, $P_z$, jede derselben zerfällt wieder in drei Teile $X_x$, $X_y$, $X_z$; $Y_x$, $Y_y$, $Y_z$ und $Z_x$, $Z_y$, $Z_z$, wobei $X_y = Y_x$; $X_z = Z_x$ und $X_z = Z_y$ ist, also bleiben eigentlich nur 6 Komponenten.

Den senkrecht auf die Flächeneinheit wirkenden Druck bezeichnet man mit $X_n$, $Y_n$ und $Z_n$ (n Normale zur Fläche), dann ist für das Flächenelement d S:

$$X_n\,dS = [X_x \cos(n,x) + X_y \cos(n,y) + X_z \cos(n,z)]\,dS$$
$$Y_n\,dS = [Y_x \cos(n,x) + Y_y \cos(n,y) + Y_z \cos(n,z)]\,dS$$
$$Z_n\,dS = [Z_x \cos(n,x) + Z_y \cos(n,y) + Z_z \cos(n,z)]\,dS$$

In einem Körper werde ein Teilchen $\tau$, das von der Fläche S umschlossen wird, abgegrenzt. Der Druck, welcher auf diese Fläche in der Richtung der x wirkt, ist dann

$$P_x = \iint_S X_n\,dS = \iint_S [X_x \cos(n\,x) + X_y \cos(n\,y) + X_z \cos(n\,z)]\,dS$$

Setzt man nun in dem Green'schen Satze, in Bezug auf welchen auf die Lehrbücher verwiesen sei, für U nacheinander x y z, so erhält man:

$$1.\ \iiint \frac{dV}{dx}\,d\tau = -\iint_S \frac{dx}{dn}\,dS = -\iint V \cos(n,x)\,dS;$$
$$2.\ \iiint \frac{dV}{dy}\,d\tau = -\iint \frac{dy}{dn}\,dS = -\iint V \cos(n,y)\,dS;$$
$$3.\ \iiint \frac{dV}{dz}\,d\tau = -\iint \frac{dz}{dn}\,dS = -\iint V \cos(n,z)\,dS;$$

Da V irgend eine beliebige differenzierbare Funktion von x y z darstellt, so ersetzt man dasselbe in 1. durch $X_x$, in 2. durch $X_y$, in 3. durch $X_z$ und erhält:

$$\iiint \frac{dX_x}{dx}\,d\tau = -\iint X_x \cos(n\,x)\,dS$$
$$\iiint \frac{dX_y}{dy}\,d\tau = -\iint X_y \cos(n\,y)\,dS$$
$$\iiint \frac{dX_z}{dz}\,d\tau = -\iint X_z \cos(n\,z)\,dS$$
$$\text{A)}\ \iiint \left(\frac{dX_x}{dx} + \frac{dX_y}{dy} + \frac{dX_z}{dz}\right) d\tau$$
$$= -\iint [X_x \cos(n,x) + X_y \cos(n,y) + X_z \cos(n,z)]\,dS = P\,x.$$

Ebenso erhält man, indem man $\tau$ sehr klein wählt, also die Integration fortlassen kann:

$$P_x = -\left(\frac{dX_x}{dx} + \frac{dX_y}{dy} + \frac{dX_z}{dz}\right) d\tau$$
$$P_y = -\left(\frac{dY_x}{dx} + \frac{dY_y}{dy} + \frac{dY_z}{dz}\right) d\tau$$
$$P_z = -\left(\frac{dZ_x}{dx} + \frac{dZ_y}{dy} + \frac{dZ_z}{dz}\right) d\tau$$

Ist ein Raumteilchen $dx_1\,dy_1\,dz_1$ des Systems $e_1$, das auf ein gleiches $e_2$ wirkt, so ist die X-Komponente der Kraft durch das Potential $F'_1$ und $F'_2$ ausgedrückt ($F^1$ bezeichnet das Potential auf eine Masseneinheit, $\rho$ räumliche Dichte):

$$X = \iiint \frac{dF'_2}{dx}\,\rho_1\,dx_1\,dy_1\,dz_1$$

Setzt man nun

$$F' = F'_1 + F'_2;\ \rho = \rho_1 + \rho_2$$

beachtet, das $\rho = \frac{1}{4\pi x} \cdot \nabla^2 F$ ist, und beachtet, dass $F'_2$ innerhalb des Systems $e_1$ überall gleich Null ist, weil $\rho_2$ innerhalb $e_1$ gleich Null ist, so erhält man, indem man $\nabla^2 F$ in seine Summanden zerlegt

$$\text{B)}\ X = \frac{1}{4\pi x} \iiint \left\{\frac{d}{dx}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{dF'}{dx}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{dF'}{dy}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{dF'}{dz}\right)^2\right] + \frac{d}{dy}\left(\frac{dF'}{dx}\frac{dF'}{dy}\right) + \frac{d}{dz}\left(\frac{dF'}{dx}\frac{dF'}{dz}\right)\right\} dx_1\,dy_1\,dz_1$$

Setzt man allgemein

$$\text{C)}\quad \left(\frac{dF'}{dx}\right)^2 - \left(\frac{dF'}{dy}\right)^2 - \left(\frac{dF'}{dz}\right)^2 = 8\pi\varkappa\, p_{xx}$$

$$\left(\frac{dF'}{dy}\right)^2 - \left(\frac{dF'}{dx}\right)^2 - \left(\frac{dF'}{dz}\right)^2 = 8\pi\varkappa\, p_{yy}$$

$$\left(\frac{dF'}{dz}\right)^2 - \left(\frac{dF'}{dx}\right)^2 - \left(\frac{dF'}{dy}\right)^2 = 8\pi\varkappa\, p_{zz}$$

$$\frac{dF'}{dy}\cdot\frac{dF'}{dx} = 4\pi\varkappa\, p_{xy} = 4\pi\varkappa\, p_{yx}$$

$$\frac{dF'}{dz}\cdot\frac{dF'}{dy} = 4\pi\varkappa\, p_{yz} = 4\pi\varkappa\, p_{zy}$$

$$\frac{dF'}{dx}\cdot\frac{dF'}{dz} = 4\pi\varkappa\, p_{zx} = 4\pi\varkappa\, p_{zx}$$

so erhält man

$$X = -\iiint\left(\frac{d\,p_{xx}}{dx} + \frac{d\,p_{xy}}{dy} + \frac{d\,p_{xz}}{dz}\right) dx_1\, dy_1\, dz_1$$

$$= +\iint [p_{xx}(\cos n, x) + p_{xy}(\cos n, y) + p_{xz}(\cos n, z)]\, dS_1$$

Ganz gleiche Ausdrücke erhält man für Y und Z, wo immer die Druckkomponenten p sich ändern.

Damit sind die Kraftkomponenten durch Druckkomponenten ersetzt, welche an der Oberfläche $S_1$ des angegriffenen Systems wirken. Der Wert dieser Druckkomponenten ergiebt sich aus den Gleichungen unter C).

Man beachte an dieser rein mathematischen Ableitung, dass zunächst die Kraftkomponente durch das Differential des Potentials dargestellt wurde und sodann die Laplace-Poisson'sche Gleichung zur Anwendung kam. Damit ist die Bedingung gegeben, dass nur bei Kräften, welche ein Potential haben und der Laplace-Poissonschen Gleichung gehorchen, dieses Verfahren möglich ist. Solche Kräfte sind die Gravitation und die elektromagnetische Kraft.

Wenn damit nun auch bewiesen ist, dass diese Fernkräfte durch Druckkräfte ersetzt werden können und wohl auch dereinst ersetzt werden müssen, so ist über den eventuellen Mechanismus derselben gar keine Angabe gemacht. Man erfährt nun, dass diese Druckkräfte im Zwischenmittel bestehen in einer Spannung längs der Kraftlinien und einem Druck quer zu denselben, beide sind einander gleich und $\frac{1}{8\pi\varkappa} R'^2$, wo R' die Kraftwirkung auf die Masseneinheit an der angegriffenen Stelle darstellt.

Da die Maxwell'sche Theorie heute allgemeine Anerkennung findet, so schien mir eine Untersuchung ihrer Bedeutung für die Elektrolyse durchaus zeitgemäss. Diese Theorie lehrt aber nun: Durch die elektrische Kraft wird im Medium, und als solches hat auch der Elektrolyt zu gelten, der Aether in den Zustand elastischer Spannung versetzt (dielektrische Verschiebung), welche mechanisch als eine Drehbewegung um die Kraftlinien zu deuten ist. Die Komponenten der elektrischen Kraft haben hierbei als die Geschwindigkeitskomponenten einer Bewegung zu gelten. Durch diese Beeinflussung des Mediums werden in demselben Druckkräfte hervorgerufen, welche eine ponderomotorische Wirkung äussern, und welche in einer Spannung längs und einem Druck quer zu den Kraftlinien beruhen.

Fügt man noch die berechtigte, aus dem Prinzip der kleinsten Wirkung sich ergebende Annahme hinzu, dass die Bestandteile des Elektrolyten diesen Kräften gegenüber in ganz verschiedener Weise reagieren, so hat man eine durchaus genügende Basis für die Erklärung der elektrolytischen Erscheinungen gewonnen ohne Benutzung phantastischer Hypothesen.

## REFERATE.

**Einfluss der Temperatur auf die Capacität der Akkumulatoren.** Von W. Hibbert (The Electrical Review, 1902. 51. III).

In jüngster Zeit sind von verschiedenen namhaften Gelehrten zahlreiche Beobachtungen angestellt worden über den Einfluss der Temperatur auf die Kapazität der Akkumulatoren; vergl. Schoop (Elektroch. Zeitschrift 19, S. 353, 1901), Heim (El. Zeit., 22, p. 811) und Liagre (Eclair. Electr., 29, 149). Diese bestätigen die Resultate des Dr. Gladstone und die des Verfassers aus dem Jahre 1892 (Jour. Electr. Engrs.), dass eine Erhöhung der Temperatur eine merkliche Vermehrung der Kapazität der Akkumulatoren verursacht. Es dürfte von Interesse sein, einige Angaben dieser Beobachter hier zu geben.

Liagre weist darauf hin, dass, obgleich schon vor 9 Jahren gezeigt wurde, dass bei

höheren Temperaturen eine Vergrösserung der Kapazität eintritt, doch keiner daran gedacht hat, die Temperatur zu erwähnen, bei welcher die Zelle geladen wurde. Heim fand, dass die Zunahme an Kapazität gleich 3% pro Grad beträgt (er verwandte Hagen-Akkumulatoren), eine Zahl, die derjenigen von Gladstone und Hilbert gleich ist. Daraus geht hervor, dass ein Unterschied von einigen wenigen Graden in der Temperatur einen bemerkenswerten Einfluss auf die Kapazität ausübt.

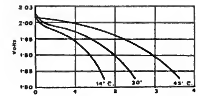
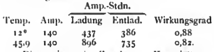



Fig. 45. Entladung bei 32 Amp.

Liagre jedoch, der am meisten schematisch gearbeitet zu haben scheint, zeigt, dass der Prozentsatz der Zunahme an Kapazität von dem Entladungszustand abhängt. Er erhielt 2,7 Amp.-Std. für jeden Grad Temperatur-Erhöhung.

Heim's Ergebnisse für 5 grosse Zellen bei dreistündiger Arbeit sind in folgender Tabelle zusammengestellt:



| | | Amp.-Stdn. | | |
|---|---|---|---|---|
| Temp. | Amp. | Ladung | Entlad. | Wirkungsgrad |
| 12° | 140 | 437 | 386 | 0,88 |
| 45,9 | 140 | 896 | 735 | 0,82. |

Diese zeigen eine Zunahme an Kapazität von 100%. Die Veränderungen der Potential-Differenz während Ladung und Entladung sind in Fig. 45

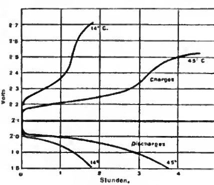



Fig. 46. Versuche bei 32 Amp.

und 46 dargestellt; die Daten beziehen sich auf eine kleinere Zelle, die bei 20 Amp. entladen wurde. Infolgedessen ist der Energiewirkungsgrad nicht so sehr beeinflusst wie der Quantitätswirkungsgrad.

Noch einige andere Beobachtungen müssen erwähnt werden. Bei hohen Temperaturen vermindert sich die Dichtigkeit der Säure in einem grösseren Grade als bei niedrigen Temperaturen. Wenn man bei niederer Temperatur ladet und bei einer höheren entladet, so können aus einer Zelle mehr Ampère-Stunden entnommen werden als hineingebracht worden sind; d. h. eine entladene Zelle kann durch Erwärmen noch weiter entladen werden.

Alle diese Resultate können durch die Theorie leicht erklärt werden, welche die veränderliche E. M. K. der veränderlichen Stärke der Säure in den Poren und der aktiven Masse zuschreibt. Bei höheren Temperaturen diffundiert die Säure in oder aus den Poren um so schneller. Daher kann sie die während der Entladung verlorene Säure schneller aufnehmen und so die E. M. K. erhalten.

Aehnliche starke Säuren können während der Ladung schneller diffundieren; die E. M. K. wird indessen nie so hoch. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist die Diffusion zu langsam, um die Stärke der Säure zu erhalten, wenn die Hälfte oder ein Drittel der aktiven Masse in Sulfat umgewandelt ist, was durch die teilweise Verstopfung der Poren herrührt. Bei höheren Temperaturen jedoch kann die Diffusion eine genügende Stärke der Säure in den Poren erzeugen, bis ein weiterer Grad der Verstopfung eingetreten ist.

Es ist daher augenscheinlich, dass bei einer ganz mässigen Temperaturerhöhung des Akkumulatorenraumes eine grössere Vermehrung der Kapazität erhalten werden kann, und es ist daher eine wichtige Frage, ob die Ingenieure diese Erwärmung nach dieser Richtung nutzbar machen sollten. Heims bejaht diese Frage. Er glaubt, dass, wenn auch durch eine Erhöhung der Temperatur die Platten angegriffen werden, diese Abnutzung gering ist. Er rät daher, dass man zeitweise durch Erwärmen die Kapazität der Zellen erhöhen dürfte. Wenn sich dies als nachteilig erweist, so würde er dies Verfahren nur für besondere Gelegenheit anwenden, wenn eine besondere schwere Entladung erforderlich ist. Heim schliesst die Zellen für Strassenbahnen davon aus, da dieselben bereits eine ausgedehnte Entladung erfahren.

Die Hagen-Company stimmt jedoch mit dieser Ansicht Heim's nicht überein. Dieselbe behauptet, dass Akkumulatoren, welche in warmen Räumen arbeiten, durch die höhere Temperatur nachteilig beeinflusst werden. Indessen giebt sie zu, dass eine Vermehrung der Kapazität durch höhere Temperatur stattfindet.

In der im Jahre 1892 veröffentlichten Schrift zeigten Dr. Gladstone und ich nicht nur, dass die Kapazität durch Erwärmen um 40 oder 50% erhöht werden kann, sondern wiesen auch darauf hin, dass »die höhere Temperatur auch die lokale Wirkung und die (direkte) chemische Wirkung der Säure auf den Bleischwamm vermehren würde«. Darin sind zwei bestimmte Gründe enthalten, die gegen das Erwärmen

sprechen: lokale Wirkung auf die positive Platte, direktes Schwefeln der negativen. Unsere Resultate erklären den verminderten Wirkungsgrad, den **Heim** gefunden, und auch die Ursache der nachteiligen Beeinflussung, von der die Hagen-Gesellschaft spricht.

Diese Einwendungen werden durch vieles frühere bestärkt. So wies **Planté** darauf hin, dass die Erhöhung der Temperatur die Formation seiner Zelle erleichterte (Compt. Rendus, August 1882), und **Gladstone** und **Tribe** zeigten, dass diese Vermehrung aus der vermehrten lokalen Wirkung hervorging. In ihrem kleinen Werk über sekundäre Batterien (1883) erwähnen sie eine grosse, wenn auch veränderliche Zunahme der lokalen Wirkung zwischen 11° und 50° C.

Diese Daten werden erklären, warum Dr. **Gladstone** und ich die Gefahr im Jahre 1892 betonten. Wir verwarfen jedoch nicht die Möglichkeit, einige der Vorteile bei höherer Temperatur zu erlangen. Wir wiesen darauf hin, dass der vermehrten Wirkung auf beide Platten »durch eine Reduktion der Stärke der Säure entgegengewirkt würde, aber wir gaben nicht an, bei welcher Temperatur und mit welcher Stärke dieser Vorteil ein Maximum ist«. (Journ. Elec. Engrs., 1892, p. 31.) R.

---

**Verbesserungen der elektrischen Oefen und der Fabrikation der chemischen Produkte.** Von M. **Taylor**. (Journal de l'Electrolyse, 1902. VII.)

Diese Vorrichtung hat den Zweck, die Elektroden vor einer zu grossen Abnützung zu schützen, die elektrische Wirkung im Ofen zu regeln, und bei konstantem und andauerndem Strom eine Elektrolyse überall da hervorzurufen, wo diese Reaktion gewünscht wird, die Verluste an Elektrizität zu verhindern, um das Maximum der Heizkraft oder der elektrochemischen Wirkung des Stromes zu erhalten; die elektrischen Leiter zu kühlen; die Wärme, welche durch Strahlung verloren gehen würde, aufzufangen und im Ofen zurückzubehalten; die Abkühlung des inneren überhitzten Teiles durch Einführung frischer, kalter Masse zu verhindern; die Beständigkeit des Vorganges zu sichern und schliesslich auf diese Weise speziell Schwefelkohlenstoff $CS_2$ zu erzeugen, ein Verfahren, mit dessen Hilfe dieses Produkt in grossem Massstabe und auf billige Weise hergestellt werden kann.

Der verbesserte elektrische Ofen ist vorzugsweise vertikal angeordnet und hat die Form eines Schornsteins. Er besteht aus drei übereinander gesetzten Teilen von verschiedenen Durchmessern und ringförmigem Querschnitt.

Bei der Fabrikation des Schwefelkohlenstoffes bringt man den Schwefel auf den Boden der Arbeitskammer und umgiebt die Elektroden damit bis zur gewünschten Höhe; zerschlagene Kohle- oder Koksstücke werden auf und zwischen die Elektroden gebracht. Holzkohle oder ein anderes dazu geeignetes Material wird zwischen das Ganze gebracht und verhindert, dass die Kohlenstücke sich anhäufen, was zur Folge hätte, dass der elektrische Strom sich einen Weg quer durch den Ofen bahnen könnte.

Der zerstossene Schwefel wird mittels eines entsprechenden Trichters hineingebracht, worauf man den elektrischen Strom hindurchgehen lässt. Man verwendet vorzugsweise Wechselstrom.

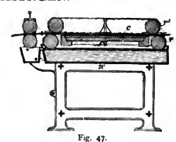
In der Arbeitskammer wird der Schwefel zum Schmelzen gebracht, dessen Niveau sich ungefähr bis an das Ende der Elektroden erhebt. Da derselbe ein Nichtleiter ist, wird er so zu einem sehr guten Regulator des elektrischen Stromes. Nähert er sich der Zone der grössten Hitze, so verdampft die Oberfläche der geschmolzenen Masse, und der Dampf steigt quer zur Holzkohle, die darüber gelagert ist, empor. Die heisse Holzkohle verbindet sich nun mit dem Schwefeldampf und bildet so den Schwefelkohlenstoff $CS_2$, der zur Verflüssigung nach einem Kondensator geleitet wird. Zwecks eines kontinuierlichen Betriebes werden Holzkohle, Schwefel und Steinkohle je nach Bedarf von Zeit zu Zeit dem Ofen durch entsprechende Oeffnungen eingeführt. R.

---

## PATENTBESPRECHUNGEN.

**Apparat zur elektrogalvanischen Behandlung von Geweben behufs Wasserdichtmachens.** — Jean Theodore van Gestett in New-York. — D. R. P. No. 126594.

Das Gewebe wird mit der Lösung eines Metallsalzes getränkt und zwischen zwei endlosen, über Rollen $rr^1$ laufenden Riemen oder Bändern aus gut leitendem Metall hindurchgeführt, welche als Elektroden dienen, wobei sich innerhalb der Faser das die Verdichtung hervorrufende Metalloxyd abscheidet. Der untere endlose Riemen ist ständig mit einer Reihe von auf einer Platte befindlichen metallischen Streifen in Berührung, welche mit einem Konduktor $c$ verbunden sind, an welchen ein Pol des elektrischen Stromes mittelst einer Klemme angeschlossen ist, während der


Fig. 47.

andere Riemen über eine Rolle läuft, welche mit dem anderen Pol in Verbindung ist. Der untere Riemen läuft durch einen Wassertrog *w*, um ihn rein zu halten.

**Verfahren zur Herstellung negativer Polelektroden für elektrische Sammler.** — William Wallace Hanscom und Arthur Hugh in San Francisko. — D. R. P. No. 126604.

Die Elektrode wird in bekannter Weise aus einzelnen Masseplättchen zusammengesetzt, die aus Bleiglätte, Ammoniumsulfat und Zucker hergestellt sind. Zu diesem Zweck wird zunächst eine bestimmte Menge gepulverter, trockner Bleiglätte in die Plättchenform eingebracht, sodann eine Lösung von Zucker und Ammoniumsulfat in gleichfalls bestimmter Menge zugesetzt und die Masse schliesslich zusammengepresst. Hierauf werden die Plättchen behufs Umwandlung ihrer Ränder in Schwammblei auf eine Stange aufgereiht und unter Umwickeln der Plättchenreihe mit einem als Stromleiter dienenden Draht oder unter Benutzung der Aufreihstange als Stromleiter der Elektrolyse ausgesetzt. Die hierbei zu Schwammblei reduzierten Ränder der Plättchen werden sodann so stark zusammengepresst, dass sie die Dichte von metallischem Blei erhalten. Schliesslich wird eine Anzahl dieser Plätchen zu einer Platte zusammengestellt, mit einem Bleirahmen umgeben und die fertige Elektrodenplatte darauf ganz in Schwammblei verwandelt.

**Befestigung einer Anzahl Verbindungsklemmen galvanischer Primär- wie Sekundärelemente an einer gemeinsamen Trageleiste.** — Eugen Folkmar in Berlin-Charlottenburg. — D. R. P. No. 126605.

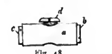



Fig. 48.

Mehrere Verbindungsklemmen *a* sind in die Bohrungen einer Leiste *g* aus nichtleitendem Stoff eingesetzt und in dieser durch Bolzen *d*, welche bis in

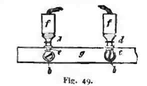



Fig. 49.

die Verbindungsklemmen *a* hineinreichen, gehalten. Die Bolzen *d* sind zur Aufnahme der Kontaktstöpsel *f* ausgehöhlt.

**Zweiflüssigkeitsbatterie mit durch ein Diaphragma von der Erregerflüssigkeit getrennter, aus einem Bichromat und Schwefelsäure bestehender Depolarisationsflüssigkeit.** — Herman Jaques Dercum in Philadelphia, V. St. A. — D. R. P. No. 127088.

Die Depolarisationsflüssigkeit besteht aus Bichromat und Schwefelsäure und ist wie üblich durch eine poröse Zwischenwand von der Erregerflüssigkeit getrennt. Durch die Depolarisation des Chromates entstehen grüne Chromsulfate. Die Lösung derselben, also die erschöpfte Depolarisationsflüssigkeit, wird nach der Erfindung ohne irgend welche Zusätze als Erregerflüssigkeit in den Raum der negativen Polelektrode gebracht.

**Verfahren zur Herstellung leicht zerstörbarer Formen für galvanoplastische Arbeiten.** — Gerhardi & Co. in Lüdenscheid. — D. R. P. No. 126999.

Die Formen werden aus leicht brüchigen Metallen oder Legierungen oder aus solchen Metallen oder Legierungen hergestellt, die durch Zusatz von Arsen, Phosphor, Schwefel u. dgl. brüchig gemacht sind.

**Elektrodenträger mit gekühlter Kontaktfläche für elektrische Oefen.** — Fausto Morani in Rom. — D. R. P. No. 127089.

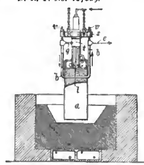



Fig. 50.

Die Elektrode *a* wird von dem Bügel *b* getragen der an einem mit dem Stromleiter *t* verbundenen Querstück *s* durch Muttern *v* derart gehalten wird, dass durch Anziehen der Muttern *v* der an der Kontaktfläche mit der Elektrode kastenartig verbreitete Stromleiter *t* stark gegen die Elektrodenfläche gepresst wird. Sowohl der Bügel *b* wie der Stromleiter *t* sind behufs Durchleitung von Kühlwasser hohl ausgebildet. Letzteres tritt durch das Rohr *l* in die kastenartige Verbreiterung des Stromleiters *t*, steigt in diesem nach oben, gelangt durch das Ansatzrohr *g* in den Bügel und verlässt diesen durch das Ansatzrohr *e*.

**Sammlerelektrode mit gitterartig durchbrochenem und von einem Rahmen umschlossenem Masseträger.** — Friedrich Vorg in München. — D. R. P. No. 127274.

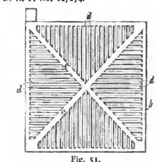



Fig. 51.

Die die vier Rahmenseiten *b* verbindenden Stege *c* wie die Gitterstäbe *d* weisen einen doppel-T-förmigen Querschnitt auf. Ferner ist der Masseträger an den vier Schmalseiten offen, so dass er sich sowohl leicht

in einem Stück giessen lässt als auch das Einbringen der wirksamen Masse von den Schmalseiten aus gestattet.

**Formierflüssigkeit für aus Blei bestehende Sammlerelektroden ohne Pastung.** — Sächsische Akkumulatorenwerke A.-G. in Dresden. — D. R. P. No. 127275.

Die aus Blei bestehenden Elektroden ohne Pastung werden in einem Bade formiert, welches aus stark verdünnter Schwefelsäure besteht, der Schwefelwasserstoff zugesetzt ist. Es bildet sich dann bereits in kurzer Zeit eine starke Superoxydschicht auf den Elektroden.

**Durch Bestrahlung wirkender elektrischer Ofen mit kontinuierlicher Beschickung.** — Ramón Chavarria-Contardo in Sevres. — D. R. P. No. 127 340.

Das einen oder mehrere Lichtbogen überdeckende Schutzdach *b* ist von einem zweiten, ihm parallelen und nach oben in den Beschickungsschacht übergehenden

Fig. 52.

Dach *c* umgeben. Beide Dächer ruhen auf dem ebenen Rand der Ofensohle *a*, die muldenartig gestaltet ist, damit die zwischen den beiden Dächern herabgleitende und dabei vorgewärmte Beschickung *f* leicht weiter bis zur Schmelzzone gleiten kann. Das fertige Gut wird bei *h* abgelassen, während die Gase bei *m* abziehen.

## ALLGEMEINES.

**74. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Karlsbad. 21. bis 27. September 1902. Allgemeine Tagesordnung.** Sonntag, den 21. September. Vormittags 10 Uhr: Sitzung des Vorstandes der Gesellschaft im Kurhaus. 11 Uhr: Sitzung des wissenschaftlichen Ausschusses im Kurhaus. 12 Uhr: Gemeinsame Sitzungen: Des Vorstandes der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe und der Einführenden und Schriftführer der naturwissenschaftlichen Abteilungen. (Kurhaus.) Nachmittags 1/23 Uhr: Gemeinsames Mittagessen der Mitglieder des Vorstandes und des wissenschaftlichen Ausschusses der Gesellschaft, der Vorstände der beiden Hauptgruppen und aller Abteilungen, sowie der Mitglieder aller Ausschüsse im Stadtpark. (K. 3.— Anmeldungen per Postkarte an den Vergnügungs-Ausschuss bis längstens Sonnabend, den 20., Mittag erbeten.) Abends 8 1/2 Uhr: Promenaden-Konzert im Schützenhaus.

Montag, den 22. September. Morgens 10 Uhr: Erste Allgemeine Versammlung im grossen Saale des Schützenhauses. 1. Begrüssungsansprachen. 2. Vorträge der Herren Hofmeister (Strassburg), Weber (Amsterdam) und Voller (Hamburg). Nachmittags: Abteilungs-Sitzungen. Abends 7 Uhr: Festvorstellung im Theater und Orpheum (Schützenhaus).

Dienstag, den 23. September. Morgens 8 Uhr: Frühstück auf der Alten Wiese, gegeben von den dortigen Hausbesitzern. Vor- und Nachmittags: Abteilungs-Sitzungen. Abends 6 Uhr: Festessen im Stadtpark. (Anmeldefrist bis 4 Uhr Nachmittag; K. 8.—).

Mittwoch, den 24. September. Morgens 8 1/2 Uhr: Geschäftssitzung der Gesellschaftsmitglieder im grossen Saal des Schützenhauses. Morgens 10 Uhr: Gesamtsitzung beider Hauptgruppen im grossen Saale des Schützenhauses. Vorträge: Suess (Wien), Meyerhoffer (Berlin), Ruff (Karlsbad). Nachmittags: Abteilungs-Sitzungen. Abends 5 Uhr: Festessen, gegeben von der Stadt Karlsbad. Abends 7 Uhr: Festliche Beleuchtung der Stadt.

Donnerstag, den 25. September. Morgens 1/210 Uhr: Gemeinschaftliche Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe im Kurhaus. Verhandlungsthemata: Kreislauf des Stickstoffes. Referenten: Koch (Göttingen), Remy (Berlin). Nachmittags: Abteilungs-Sitzungen. Abends 7 1/2 Uhr: Festreunion im Kurhaus.

Freitag, den 26. September. Morgens 10 Uhr: Zweite Allgemeine Versammlung im grossen Saale des Schützenhauses. 1. Vorträge der Herren Frh. v. Eiselsberg (Wien), v. Wettstein (Wien) und v. Miller (München). 2. Schluss-Ansprachen. Nachmittags: Erforderlichen Falls noch Abteilungs-Sitzungen. Ausflüge. (Giesshübl-Sauerbrunn.) Abends 9 Uhr: Abschiedskommers im Stadtpark.

Sonnabend, den 27. September. Fahrt nach Teplitz, Aussig (Naturforscher), Franzensbad, Marienbad (Aerzte).

Erläuterungen und Mitteilungen. Die Jahres-Versammlungen Deutscher Naturforscher und Aerzte werden von der »Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte« einberufen; jedoch ist die Teilnahme daran von der Mitgliedschaft der Gesellschaft unabhängig. Die Lösung der Teilnehmer- und Damenkarten (s. unten), sowie die Ausgabe der Festzeichen erfolgt von Sonnabend, den 20. September, ab ausschliesslich im Bureau der Geschäftsführung, Neubad 1. Stock. Daselbst werden vom gleichen Tage ab auch Anmeldungen zur Mitgliedschaft bei der Gesellschaft entgegengenommen und die Mitgliedskarten ausgegeben. Dagegen findet die Ausgabe des Tageblattes, der Festgaben und sonstigen Drucksorten, Ausweise u. s. w., die auf Grund der Teilnehmer- und Damenkarten verabfolgt werden, im Kurhaus, Hochparterre, statt. Mitglieder der Gesellschaft können alle diejenigen werden, welche sich wissenschaftlich mit Naturforschung und Medizin beschäftigen. Anmeldungen zur Mitgliedschaft vor der Versammlung haben schriftlich beim Schatzmeister der Gesellschaft, Geheimrat Dr. Karl Lampa-Vischer in Leipzig, Schillerstrasse 8, zu erfolgen. Die Mitglieder haben, wenn sie an der Versammlung teilnehmen, einen Versammlungsbeitrag von Mark 15.— — K. 18.— zu zahlen; die Zahlung kann schon vor der Versammlung an den Säckelwart der Geschäftsführung, Direktor Lampel in Karlsbad, geleistet werden. Durch die Zahlung dieses Versammlungsbeitrages erwerben die Mitglieder zugleich das Recht auf unentgeltliche Zusendung der »Verhandlungen« der Karlsbader Versammlung. Für diejenigen Mitglieder, welche das Entgelt für den Bezug der Verhandlungen bereits an den Schatzmeister der Gesellschaft bezahlt haben, ermässigt sich der Versammlungsbeitrag auf Mark 9.—. Die Mitgliedskarte und eventuell die

Quittung des Schatzmeisters über den bereits gezahlten Betrag für die Verhandlungen ist mitzubringen. Wer auf der Versammlung als Mitglied beitritt, hat ausserdem noch den Mitgliedsbeitrag für das laufende Jahr mit Mark 5.—, somit im ganzen Mark 20.— = K. 24.— zu bezahlen. Solche Mitgliedsanmeldungen während der Versammlung werden im Bureau der Geschäftsführung (Neubad) entgegengenommen (siehe oben). Teilnehmer an der Versammlung kann, auch ohne Mitglied der Gesellschaft zu sein, jeder werden, der sich für Naturwissenschaften und Medizin interessiert. Diese Teilnehmer an der Versammlung haben einen Versammlungsbeitrag von Mark 20.— = K. 24.— zu entrichten; es kann dies schon vor der Versammlung an den Säckelwart der Geschäftsführung, Direktor Lampel in Karlsbad, geschehen. Gegen eine weitere Zahlung von Mark 6.— = K. 7.— erhalten dieselben ebenfalls die »Verhandlungen« zugesendet, wenn sie sich während der Versammlung in eine im Bureau der Geschäftsführung (Neubad) aufliegende Liste einzeichnen. Die Verhandlungen werden den dazu Berechtigten einige Zeit nach der Versammlung von der Gesellschaft zugestellt. Der allgemeine Teil der Verhandlungen (die Reden und Vorträge der beiden allgemeinen Sitzungen enthaltend) wird allen Teilnehmern unentgeltlich zugesandt. Zur Legitimation während der Versammlung dient für alle Mitglieder und sonstigen Teilnehmer die Teilnehmerkarte. Diese berechtigt zum Bezug des Festabzeichens, des in fünf Nummern erscheinenden Tageblattes, der Festgaben und sonstigen Drucksachen, sowie zur Teilnahme an den Festlichkeiten und wissenschaftlichen Sitzungen (nicht zugleich auch an der Geschäftssitzung der Gesellschaft, für welche nur die Mitgliedskarte als Legitimation dient), und ferner zur Entnahme von Damenkarten zum Preise von je Mark 6.— = K. 7.—. Nach dem Vorstehenden beträgt der Versammlungsbeitrag: a) für Mitglieder der Gesellschaft Mark 15.—, b) für Mitglieder der Gesellschaft, die den Betrag für die »Verhandlungen« bereits an den Schatzmeister bezahlt haben, Mark 9.—, c) für Teilnehmer, die auf der Versammlung als Mitglieder beitreten (Mark 15.— Teilnehmerkarte; Mark 5.— Mitgliedsbeitrag für das laufende Jahr) Mark 20.—, d) für blosse Teilnehmer Mark 20.—, e) für ebendieselben, falls sie auch die »Verhandlungen« zu beziehen wünschen, Mark 26.—, f) für Damen Mark 6.—. Auskünfte, Anfragen in geschäftlichen, bezw. wissenschaftlichen Angelegenheiten allgemeiner Natur sind an den 2. Geschäftsführer, Karlsbad, »Iris«, I. Stock, zu richten. — Auskünfte betreffs der einzelnen wissenschaftlichen Abteilungen werden ausschliesslich durch die bezüglichen Einführenden erteilt und sind alle derartigen Anfragen, sowie weitere Vortragsanmeldungen nur an diese Herren zu richten. — Alle übrigen Anfragen, wie hinsichtlich der Festlichkeiten, Vergnügungen, Wohnungen u. s. w., wollen direkt an die betreffenden Unterausschüsse genauestens adressiert werden. Zur Vermittelung von Wohnungen ist ein Ausschuss in Thätigkeit getreten, der Anmeldungen entgegennimmt. Die Adresse ist ausschliesslich: Wohnungsausschuss der 74. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte, Karlsbad, Mattonihof. Bemerkt wird, dass eine hinreichende Zahl von entgeltlichen und unentgeltlichen Zimmern zur Verfügung steht, die den P. T. Teilnehmern bei rechtzeitiger Anmeldung thunlichst nach Wunsch vermittelt werden. In den Dienst der die Versammlung besuchenden Damen wird sich ein aus Damen bestehender Ausschuss stellen, dessen besondere Aufgabe es sein wird, den Teilnehmerinnen während der fachwissenschaftlichen Sitzungen eine anregende Unterhaltung zu bieten. Die Damen erhalten ihr Festabzeichen und können an allen programmmässigen Festlichkeiten, an den allgemeinen Sitzungen, Besichtigungen und Ausflügen gegen Vorzeigung ihrer Damenkarte teilnehmen.

**Programm der wissenschaftlichen Verhandlungen.** I. Allgemeine Versammlungen im grossen Saale des Schützenhauses. Montag, den 22. Sept. 10 Uhr Vormittag. F. Holmeister (Strassburg): Ueber den Baudes Eiweissmoleküls. M. Weber (Amsterdam): Der Malayische Archipel und die Geschichte seiner Vorwelt. A. Voller (Hamburg): Grundlagen und Methoden der elektrischen Wellentelegraphie (sog. drahtlose Telegraphie). Im Anschluss an diesen Vortrag sind für die Dauer der Versammlung praktische Vorführungen der Systeme Slaby und Braun in Aussicht genommen, die von der Allgemeinen Elektricitäts-Gesellschaft Berlin und der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie (System Prof. Braun und Siemens-Halske) Berlin vorbereitet werden.

Freitag, den 26. September, 10 Uhr Vormittag. A. Frhr. v. Eiselsberg: Die Bedeutung der Schilddrüse für den Haushalt der Natur. R. v. Wettstein: Der Neo-Lamarckismus. O. v. Miller: Die Naturkräfte im Dienste der Elektrotechnik.

II. Gesamt-Sitzung beider Hauptgruppen im grossen Saale des Schützenhauses. Mittwoch, den 24. September, 10 Uhr Vormittag. E. Suess (Wien): Ueber das Wesen der heissen Quellen. W. Meyerhofer (Berlin): Die chemisch-physikalische Beschaffenheit der Heilquellen. J. Ruff (Karlsbad): David Becher, der »Karlsbader Hippokrates« 1725—1792.

**Naturwissenschaftliche Hauptgruppe.** I. Gemeinschaftliche Sitzung der naturwissenschaftlichen Hauptgruppe unter Vorsitz des Herrn Professor Nernst (Göttingen). Donnerstag, den 25. September, 1/210 Uhr Vormittag, Kurhaus-Saal, I. Stock. Verhandlungsthema: Der Kreislauf des Stickstoffs. Koch (Göttingen): Bodenbakterien und Stickstoff-Frage. Remy (Berlin): Stickstoffbindung mit Leguminosen.

II. Gemeinschaftliche Sitzungen einzelner Abteilungen. Abteilung 2 und 4. Schaum (Marburg a. L.): Ueber den photographischen Negativprozess (mit Demonstration). Abteilung 4 und 5. Wagner (Leipzig): Ueber einheitliche Titersubstanzen. Abteilung 4 und 8. v. Hasslinger (Prag): Ueber die Herstellung künstlicher Diamanten aus Silicatschmelzen.

1. Abteilung Mathematik, Astronomie und Geodäsie. Einführende: Ing. Paneck (Karlsbad), Prof. Dr. Grünwald, Prof. Ing. Ruth, Prof. Dr. Oppenheim (Prag) Schriftführer: Assist. Ing. Kopriwa, Assist. Dr. Pfeifer (Prag). Die Abteilung ladet ein: die Abteilung 3 (Angew. Mathematik und Physik) und Abteilung 15 (Geschichte der Naturwissenschaften) zu: Mehmke (Stuttgart): Ueber die Entwicklung der graphischen Methode. Die Abteilung ist eingeladen: von Abteilung 2 (Physik, einschl. wissensch. Photographie) zu: Abraham (Göttingen): Prinzipien der Dynamik des Elektrons.

2. Abteilung: Physik, einschl. Instrumentenkunde und wissenschaftliche Photographie. (Gemeinschaftlich mit der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.) Einführende: Prof. Dr. Simon (Karlsbad). Hofrat Prof. Dr. Lippich, Prof. Dr. Lecher, Prof. Dr. v. Geitler (Prag). Schriftführer: Konstr. Ing. Mayer, Assist. Dr. Jung, Assist. Queisser (Prag). 1. Abraham (Göttingen): Prinzipien der Dynamik des Elektrons. 2. Aschkinass (Berlin): Thema vorbehalten. 3. Billitzer (Wien): Colloidale Metalle. 4. Dwelshauvers-Dery (Lüttich): Eine neue Theorie der Wimshurst'schen Maschine. 5. Dwelshauvers-Dery (Lüttich): Ueber einen besonderen Fall von Induktion. 6. Grimsehl (Hamburg): Ueber den Volta'schen Fundamentalversuch (mit Demonstration). 7. Grunmach (Berlin): Neue nach der Capillarwellenmethode ausgeführte Bestimmungen der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. 8. Jäger (Wien): Beiträge zur kinetischen Theorie der Flüssigkeiten. 9. Kahlbaum (Basel): Die Absorption der Röntgenstrahlen (mit Demonstration). 10. Kaufmann (Göttingen):

Thema vorbehalten. 11. Lecher (Prag): Schirmwirkung der Gase gegen elektrische Schwingungen. 12. Schaum (Marburg a. L.): Ueber den photographischen Negativprozess. (Mit Demonstration.) [Gemeinsam mit Abt. IV.] 13. Stark (Göttingen): Der chemische Charakter der Gasionen. 14. Spitaler (Prag): Ueber die Realität der »Entdeckungen« auf dem Monde nach photographischen Aufnahmen. 15. Traube (Berlin): Beitrag zur Theorie von Van der Waals. 16. Wien (Aachen): Ueber die Empfindlichkeit des menschlichen Ohres für Töne verschiedener Höhe. Die Abteilung ladet ein: die Abteilung 1 (Mathematik und Astronomie) zu: Abraham (Göttingen): Prinzipien der Dynamik des Elektrons. Spitaler (Prag): Ueber die Realität der »Entdeckungen« auf dem Monde nach photographischen Aufnahmen. Die Abteilung 4 (Chemie) zu: Billitzer (Wien): Colloidale Metalle. Kahlbaum (Basel): Die Absorption der Röntgenstrahlen (mit Demonstration). Stark (Göttingen): Der chemische Charakter der Gasionen. Traube (Berlin): Beitrag zur von Theorie Van der Waals. Die Abteilung ist eingeladen: von der Abteilung 3 (Elektrotechnik) zu: v. Hoor Tempis (Budapest): Ueber die Beziehungen zwischen den Erscheinungen der dielektrischen, magnetischen und mechanischen Polarisation und deren Anwendung in der Technik. Puluj (Prag): Ueber den Schutz der Telephonstationen gegen die Gefahren der hochgespannten Starkströme und über Mitbenützung von Starkstromleitungen für telephonische Zwecke. Von Abteilung 4 (Chemie) zu: Marckwald (Berlin): Das radioaktive Wismut (Polonium), (mit Demonstration). Pomeranz (Wien): Thema vorbehalten.

3. Abteilung: Angewandte Mathematik und Physik, Elektrotechnik und Ingenieur-Wissenschaften. Einführende: Obering. Ing. Stibral (Karlsbad). Prof. Stark, Prof. Dr. Puluj, Direktor Ing. Ludwik (Prag). Schriftführer: Insp. Ing. Klein (Karlsbad). Konstr. Dr. Jurny (Prag). 1. Grübler (Dresden): Zur Festigkeit spröder Körper. 2. v. Hoor-Tempis (Budapest): Ueber die Beziehungen zwischen den Erscheinungen der dielektrischen, magnetischen und mechanischen Polarisation und deren Anwendung in der Technik. 3. Klonne (Dortmund): Thema vorbehalten. 4. Puluj (Prag): Ueber den Schutz der Telephonstationen gegen die Gefahren der hochgespannten Starkströme und über Mitbenützung von Starkstromleitungen für telephonische Zwecke. 5. Schmitz (Berlin): Ueber die Anwendung der Kälte in der Nahrungsmittel-Industrie. Die Abteilung ladet ein: die Abteilung 2 (Physik) zu: v. Hoor-Tempis (Budapest): Ueber die Beziehungen zwischen den Erscheinungen der dielektrischen, magnetischen und mechanischen Polarisation und deren Anwendung in der Technik. Puluj (Prag): Ueber den Schutz der Telephonstationen gegen die Gefahren der hochgespannten Starkströme und über die Mitbenützung von Starkstromleitungen für telephonische Zwecke. Die Abteilung 4 (Nahrungsmittelchemie) zu: Schmitz (Berlin): Ueber die Anwendung der Kälte in der Nahrungsmittel-Industrie. Die Abteilung ist eingeladen: von Abteilung 1 (Mathematik) zu: Mehmke (Stuttgart): Ueber die Entwicklung der graphischen Methode.

4. Abteilung: Chemie, einschl. Elektrochemie. Einführende: Dr. Smita (Karlsbad). Prof. Dr. Goldschmiedt, Prof. Storch (Prag). Schriftführer: Dozent Dr. Kirpal, Assist. Dr. Glässner, Assist. Dr. Lipschitz (Prag). 1. Fischer (Berlin): Ueber die Hydrolyse der Proteinstoffe. 2. Fulda (Prag): Ueberführung von Hydrazonen in Oxime. 5. Friedländer (Wien): Ueber substituierte Benzaldehyde. 4. Gabriel (Berlin): Thema vorbehalten. 5. Harries (Berlin): Thema vorbehalten. 6. v. Hasslinger (Prag): Ueber die Herstellung künstlicher Diamanten aus Silicatschmelzen. [Gemeinsam mit Abt. VIII.] 7. Hinsberg (Freiburg i. B.): Ueber Derivate des Diphenilensulfids. 8. Kirpal (Prag): Ueber Apophyllensäure. 9. Kotz (Göttingen): Gleichseitige Reduktion und Oxydation bei Alkoholen, Aldehyden und Säuren. 10. Ladenburg (Breslau): Thema vorbehalten. 11. Lieben (Wien): Thema vorbehalten. 12. Marckwald (Berlin): Das radioaktive Wismuth [Polonium], (mit Demonstration). 13. Meyerhoffer (Berlin): Ueber tetragene Doppelsalze mit besonderer Berücksichtigung des Kainits. 14. Meyer (Prag): Ueber Nitrile der Pyridinreihe. 15. Pawek (Wien): Ueber elektrochemische Eisenverzinkung. 16. Přibram (Czernowitz): Thema vorbehalten. 17. Pollak (Wien): Ueber die Nitrierung mehrwertiger Phenole. 18. Pomeranz (Wien): Thema vorbehalten. 19. Ruff (Berlin): Thema vorbehalten. 20. Semmler (Greifswald): Ueber Abkömmlinge ätherischer Oele. 21. Siegfried (Leipzig): Ueber Peptone. 22. Skraup (Graz): Ueber sterische Behinderung. 23. Schaum (Marburg a. L.): Ueber den photographischen Negativprozess (mit Demonstration). [Gemeinsam mit Abt. II.] 24. Wagner (Leipzig): Ueber einheitliche Titersubstanzen. [Gemeinsam mit Abt. V.] 25. Wegscheider (Wien): Ueber die Veresterung asymmetrischer Dicarbonsäuren. 26. Wegscheider (Wien): Ueber die Veresterung asymmetrischer Sulfonsäuren und Sulfocarbonsäuren. 27. Weinland (München): Ueber Krystall-Fluorwasserstoff bei Oxalaten. 28. Wenzel (Wien): Versuche zur Darstellung des Pentaoxybenzols. 29. Werner (Zürich): Die Ammoniumsalze als einfachste Metallamoniaksalze. Die Abteilung ladet ein: die Abteilung 2 (Physik) zu: Marckwald (Berlin): Das radioaktive Wismuth [Polonium] (mit Demonstration). Pomeranz (Wien): Thema vorbehalten. Die Abteilungen 5 (Angew. Chemie) und 12 (Physiologie) zu: Siegfried (Leipzig): Ueber Peptone. Die Abteilung 8 (Mineralogie) zu: Meyerhoffer (Berlin): Ueber tetragene Doppelsalze mit besonderer Berücksichtigung des Kainits. Die Abteilung ist eingeladen: von Abteilung 2 (Physik) zu: Billitzer (Wien): Colloidale Metalle. Kahlbaum (Basel): Die Absorption der Röntgenstrahlen (mit Demonstration). Stark (Göttingen): Der chemische Charakter der Gasionen. Traube (Berlin): Beitrag zur Theorie von Van der Waals. Von Abteilung 15 (Geschichte der Naturwissenschaften) zu: Richter (Berlin): Zur Geschichte des Jod.

5. Abteilung: Angewandte Chemie, einschl. Agrikulturchemie und Nahrungsmittel-Untersuchung. Einführende: Dr. Reinhard (Karlsbad). Hofrat Prof. Dr. Gintl, Oberinsp. Prof. Dr. Brunner (Prag). Direktor Redtenbacher (Marienbad). Schriftführer: Ing. Pesendorfer (Karlsbad). Adj. Dr. Fortner, Assistent Pollak (Prag). 1. Baumert (Halle a. S.): Ueber direkte Stärkebestimmung. 2. Jolles (Wien): Ein Beitrag zur Milchuntersuchung. 3. Langer (Prag): Welche Eigenschaften charakterisieren den reinen Bienenhonig? 4. Lebbin (Berlin): Eine Methode für die Untersuchung von Rostkaffee. 5. Wagner (Leipzig): Ueber einheitliche Titersubstanzen. [Gemeinsam mit Abteilung IV.] Exkursion (gemeinschaftl. mit Abt. IV etc.) nach Aussig a. E. (Chem. Grossindustrie). Die Abteilung ist eingeladen: von Abteilung 3 (Ingenieurwissenschaften) zu: Schmitz (Berlin): Ueber die Anwendung der Kälte in der Nahrungsmittel-Industrie. Von Abteilung 4 (Chemie) zu: Siegfried (Leipzig): Ueber Peptone. Von Abteilung 12 (Physiologie) zu: Cremer (München): Ueber die Bildung von Dextrose aus Glycerin und Fett im Tierkörper. Rosemann (Greifswald): Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Zusammensetzung der Milch. Von Abteilung 27 (Tierheilkunde) zu: Storch (Wien): Die chemischen Unterschiede der Milch unserer Haustiere. Von Abteilung 28 (Pharmacie) zu: Jolles (Wien): Einiges über die chemische Blutuntersuchung.

8. Abteilung: Mineralogie und Geologie. Einführende: Stadtgeolog Ing. Knett (Karlsbad). Prof.

Dr. Wähner, Prof. Dr. Pelikan (Prag). Prof. Dr. Hibsch (Tetschen). Schriftführer: Assist. Dr. Garels, Assist. Irgang, Assist. Pohl (Prag). 1. Becke (Wien): Das böhmische und das ungarisch-siebenbürgische Eruptivgebiet. Ein chemisch-petrographischer Vergleich. 2. Bernegau (Hannover): Ueber die Eisen- und Schwefelthermen im Thalkessel von Furnas (Azoren). 3. Graber (Böhm.-Leipa): Geotektonik des südlichen Böhmerwaldes. 4. v. Hasslinger (Prag): Ueber die Herstellung künstlicher Diamanten aus Silicatschmelzen. [Gemeinsam mit Abt. IV.] 5. Tschermak (Wien): Die Salze der Karlsbader Therme. Die übrigen Vorträge dieser Abteilung bieten unseren engeren Fachgenossen wenig Interessantes. Exkursionen: I. Teil: Im Gebiete Karlsbads und der nächsten Umgebung: (Thermen, Granitkontakte, Basaltdurchbrüche, Erdbrände). Zettlitz (Kaolin). Altsattl (Oligocän) [Führung: Knett]. Falkenauer Becken [k. k. Oberbergkommissär Rotky], Königsberg (Tagbau und Brikettfabrik [Dir. Baels], Kammerbühl (Vulcan), Franzensbad (Moor) [Knett]. II. Teil: Langugest bei Bilin (Prähist. Gräber), Teplitz (Prähist. Museum, Thermen) [R. v. Weinzierl], Rongstock (Böhm. Mittelgebirge) [Hibsch]. Die Abteilung ist eingeladen: von Abteilung 4 (Chemie) zu: Mayerhoffer (Berlin): Ueber tetragene Doppelsalze mit besonderer Berücksichtigung des Kainits.

## BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

**Lorenz, H. A. Sichtbare und unsichtbare Bewegungen.** Vorträge unter Mitwirkung des Verfassers aus dem Holländischen übersetzt von G. Siebert. Mit 40 eingedruckten Abbildungen. Braunschweig 1902. Druck und Verlag Friedrich Vieweg & Sohn.

Das Werk enthält in der Form von sieben Vorträgen die Anwendung der Grundprinzipien der Mechanik auf das Gebiet der sichtbaren und unsichtbaren Bewegungen, also auf die wichtigsten Anschauungen und Theorien der modernen Physik. Entsprechend der Tendenz des Verfassers jegliche Art der bekannten Bewegungen auf mechanische Prinzipien zurückzuführen, sehen wir die gradlinigen und die krummlinigen, ferner die schwingenden Bewegungen abgehandelt. Hieran schliessen sich die Lichtschwingungen, die Molekularbewegungen, elektrische Erscheinungen und ein Kapitel über die Erhaltung der Energie. Schon aus dieser kurzen Inhaltsangabe lässt sich ersehen, dass keine wichtigere Erscheinung auf physikalischem Gebiete übergangen ist. Die Sprache des Werkes ist eine leicht verständliche und klare und somit jedem, der sich über die wichtigsten Anschauungen der modernen Physik unterrichten will aufs beste empfohlen.

**Roloff, Dr. Max,** Privatdozent an der Universität Halle, **Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation.** Berlin 1902. Verlag von Julius Springer. Preis 2 Mk.

Der Verfasser hat in vorliegendem Werkchen eine ausführliche Darstellung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation gebracht, in der insbesondere der vierte Abschnitt: »Einwände gegen die Dissoziationstheorie« von Interesse ist. Die bisherigen Ansichten über den Gegenstand sind in demselben in ausführlicher Weise zusammengestellt. Auf die Sache selbst einzugehen, müssen wir uns an dieser Stelle versagen. Einer unserer Mitarbeiter hat es sich zur Aufgabe gemacht, das Werk in einer ausführlichen Arbeit zu besprechen, die wir unsern Lesern bald zu bringen hoffen. Es sei deshalb an dieser Stelle nur auf das Erscheinen desselben aufmerksam gemacht.

## PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

### Patent-Anmeldungen.

Kl. 21f. S. 14 279. Glühkörper für elektrisches Licht. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21f. S. 15 966. Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen in der Luft erzeugten schädlichen Stickstoff-Dioxyddämpfe. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21f. S. 16 093. Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen erzeugten schädlichen Dämpfe; Zus. z. Anm. S. 15 966. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21g. D. 12 584. Röntgenröhre. Friedrich Dessauer, Aschaffenburg.

Kl. 40b. St. 5502. Verfahren zur fabrikmässigen Gewinnung von flüssigem schmiedbarem Eisen beliebigen Kohlenstoffgehalts und von flüssigen Eisenlegierungen auf elektrischem Wege. Ernesto Stassano, Rom.

Kl. 21h. S. 14 639. Elektrischer Lötkolben, dessen Heizkörper aus einem Gemisch von Leitern erster und zweiter Klasse hergestellt ist. Société Anonyme des Anciens Etablissements Parvillée Frères & Co., Paris.

Kl. 21g. Z. 3373. Lichtempfindliche Zelle. Johannes Zacharias, Charlottenburg, Spreestr. 19, und Ernst Ruhmer, Berlin, Friedrichstr. 248.

Kl. 40a. S. 14 244. Verfahren zur Herstellung von metallisch reinem Thorium oder Yttrium oder Legierungen dieser Metalle. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21f. S. 16 238. Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen erzeugten schädlichen Dämpfe; Zus. z. Anm. S. 15 966. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 12i. G. 15 733. Röhrenapparat zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren. Gesellschaft der Tentelew'schen Chemischen Fabrik, St. Petersburg.

Kl. 12k. B. 31 097. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin. Zus. z. Anm. B. 29 706. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim.

Kl. 21b. Sch. 17 241. Verfahren zur Beschleunigung der Diffusion bei elektrischen Stromsammlern. Schweizer Akkumulatorenwerke Tribelhorn, A.-G., Zürich.

Kl. 21f. B. 30 012. Schaltungsweise für Elektrolytglühkörper. Heinz Bauer, Berlin.

Kl. 21c. S. 16 269. Schmelzsicherung, deren Schmelzfaden zum sicheren Löschen des Lichtbogens sich in einem Oelbade befindet. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Erteilungen.

Kl. 12i. 133 759. Sicherheitsvorrichtung an Ozonapparaten mit Wasserkühlung. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21b. 133 902. Trennungsgitter für Elektrodenplatten. Internationales Patent- und Maschinen-Export- and Importgeschäft, Richard Lüders, Civil-Ingenieur, Görlitz.

Kl. 21b. 133 903. Verfahren zur Herstellung thermoelektrischer Säulen aus Schwefelkupfer. Eugène Hermite u. Charles Frien Cooper, Paris.

Kl. 21h. 133 906. Elektrischer Schmelzofen für hohe Temperaturen, namentlich für zahnärztliche Zwecke. Robert Winter, Elsässerstr. 60, u. Victor Pappenheim, Schadowstr. 4/5, Berlin.

Kl. 40a. 133 909. Verfahren zur Reinigung von Aluminium auf elektrolytischem Wege. The Pittsburgh Reduction Company, Pittsburgh.

Kl. 40a. 133 958. Verfahren zur Darstellung von Thoriummetall. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 40a. 133 959. Verfahren zur Darstellung von Thoriummetall. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 48a. 133 911. Verfahren zum dauerhaften Verzinnen von Kupfer und Messinggegenständen. Albert Kogel, Stuttgart, Lerchenstr. 40.

Kl. 21b. 134 024. Galvanisches Element nach Art des Meidinger-Elements. Friedrich May, Halle a. S., Königstr. 13.

Kl. 21b. 134 175. Verfahren zur Herstellung von sehr porösen und steinharten Sammlerplatten. Dr. Zdzislaw Stanecki, Lemberg, Galizien.

Kl. 21c. 134 025. Verfahren zur Befestigung gut leitender Kontakte auf keramischen kohlhaltigen Widerstandskörpern. Ganz & Co., Eisengiesserei und Maschinenfabriks-Akt.-Ges., und Desider Szanka, Budapest.

Kl. 21c. 134 072. Widerstandssäule für elektrische Ströme Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21f. 134 027. Verfahren zur Vergrösserung der wirtschaftlichen Lebensdauer von elektrischen Glühlampen. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21f. 134 180. Verfahren zur Herstellung von Bogenlampen-Elektroden. Zus. z. Pat. 118 867. Deutsche Gesellschaft für Bremer-Licht, Neheim a. Ruhr.

Kl. 21g. 133 991. Elektrolytischer Stromunterbrecher. Fa. W. A. Hirschmann, Pankow-Berlin.

Kl. 21h. 134 028. Elektrischer Ofen mit drehbarer Ofensohle. The Union Carbide Company, Chicago.

Kl. 40a. 133 975. Verfahren zum Polen von Blei, Kupfer und anderen Metallen mittels Wasserdampfes. Carl Haber u. Adolf Savelsberg, Ramsbeck i. W.

Kl. 21c. 134 404. Elektrische Schmelzsicherung, welche sowohl hinsichtlich der Stromstärke als auch hinsichtlich der Spannung unverwechselbar gemacht ist. Akt.-Ges. Mix & Genest, Telephon- u. Telegraphen-Werke, Berlin.

Kl. 21f. 134 241. Vorrichtung zur Bildung des Lichtbogens bei elektrischen Bogenlampen. Friedrich Engelhardt, Bayreuth, u. Leonhard Schneider, Kulmbach.

Kl. 40a. 134 244. Verfahren zur elektrolytischen Fällung und Amalgamation von Metallen. Wilhelm Henneberg u. Hermann Pape, Hamburg, Hohe Bleichen 36.

Kl. 21c. 134 573. Isolirung für Elektrizitätsleiter und Verfahren zu ihrer Herstellung. Max C. Staehler, Charlottenburg, Friedbergstr. 9.

Kl. 21f. 134 665. Spiral- oder wellenförmige Leuchtfäden aus Osmiumdrähten. Dr. Carl Auer von Welsbach, Wien.

Kl. 21b. 134 701. Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten durch Zusammenpressen von fein verteiltem Blei. Knickebocker Trust Company, New York.

Kl. 21h. 134 706. Verfahren zum Löten und Schweissen mittels elektrischen Lichtbogens. Fa. Hugo Bremer, Neheim a. d. Ruhr.

Kl. 12g. 134 928. Verfahren zur Darstellung platinierter Kontaktsubstanzen. Dr. Wilh. Majert, Berlin, Alexandrinenstr. 110.

Kl. 12i. 134 929. Verfahren und Apparat zur Darstellung hochozonisierter Luft. Siemens & Halske, Akt.-Ges. Berlin.

Kl. 21c. 134 752. Schaltung zum Laden von Sammler-Batterien unter Spannungserhöhung der Dynamomaschine und unter Verwendung eines Doppelzellenschalters, Adolf Sengel, Darmstadt, Hölgesstr. 4.

Kl. 21c. 134 783. Flüssigkeitsanlasswiderstand für Elektromotoren. Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. 134 756. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Glühkörpern. C. L. R. E. Menges, Haag.

Kl. 40a. 134 734. Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelerzen und Schwefelmetallen durch feuerflüssige Elektrolyse. James Swinburn, London.

Kl. 48a. 134 861. Vorrichtung zum Heben und Senken der Kathoden zwecks Verdichtung der sich bei der Elektrolyse bildenden Niederschläge zwischen zwei Presswalzen. Amson Gardner Betts, Lansingburgh, V. St. A.

Kl. 48a. 134 862. Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen und gleichzeitigen Verdichten von Zink. Dr. Ludwig Mond, London.

Kl. 48b. 134 737. Verfahren zur Herstellung eines Metallüberzuges auf Aluminium. Hugo Jäger, Lüdenscheid.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21b. 177 855. Elementdeckel, der beim Aufsetzen auf das Element durch eine Zwischenlage von Filz o. dgl. abgedichtet wird. P. Jenisch & Boehmer, Berlin.

Kl. 21c. 177 828. Geschlossene Sicherungspatrone mit einfachem, kanalartigem, auf beiden Seiten durch Asbestpfropfen und kuppenartige, aufgekittete Anschlussstücke geschlossenem Schmelzraume. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21c. 178 109. Edisonstöpselsicherung mit Verschlusspfropfen für die den Schmelzfaden enthaltenden Kanäle in der Nähe der Anschlussstücke, Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21c. 178 111. Schalt- oder Kontakt-Apparate mit selbstleuchtenden Gehäusen. Griffen oder Druckknöpfen. O. v. Horstig, Saarbrücken.

Kl. 21c. 178 286. Blitzschutzvorrichtung für elektrische Linien, gebildet aus hinter einander geschalteten, durch Luftstrecken von einander getrennten Elementen mit nach oben zurücktretenden Oberteilen oder Ansätzen. Jean August Schoen, Lausanne.

Kl. 21f. 178 046. Bei Bogenlampen mit einem Sparer und nebeneinanderstehenden Kohlen die Anordnung von gegen die Kohlen um ungefähr 90° versetzten, schrägstehenden Magneten mit dem Sparer. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutsch-Leipzig.

Kl. 21f. 178 047. Bei Bogenlampen mit nebeneinanderstehenden Kohlen die Anordnung eines schiffchenartigen Sparers mit an den Flachseiten desselben angeordneten X-förmigen Magnetschenkeln. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges, Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21h. 178 530. Elektrischer Heizkörper mit emaillierten Drähten. Ernst Kries, Neuenrade.

Kl. 21 f. 178 049. Bei Bogenlampen mit nebeneinanderstehenden Kohlen die Anordnung eines schiffchenartigen Sparers mit an den Flachseiten des letzteren auslaufenden Magnetschenkeln. **Körting & Mathiesen**, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 f. 178 048. Bei Bogenlampen mit nebeneinanderstehenden Kohlen die Anordnung eines schiffchenartigen Sparers mit geneigt an seinen Flachseiten verlaufenden Magnetschenkeln. **Körting & Mathiesen**, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 f. 178 090. Sparer für Bogenlampen aus magnetischen Material, welches durch einen oder mehrere Elektromagnete polarisiert ist und im innern Hohlraum ein magnetisches Feld erzeugt. **Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co.**, Nürnberg.

Kl. 21 f. 178 116. Bei Bogenlampen mit übereinanderstehenden Kohlen die Anordnung einer Schutzwand über dem Lichtbogen. **Körting & Mathiesen**, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 f. 178 117. Bei solchen Bogenlampen, die mit einer über dem Lichtbogen befindlichen Schutzwand versehen sind, die Anordnung von Ventilationsöffnungen in dem oberen Gehäuseteil. **Körting & Mathiesen**, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 f. 178 118. Bei Bogenlampen mit nebeneinanderstehenden Kohlen die Anordnung einer Schutzwand über dem Lichtbogen. **Körting & Mathiesen**, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 f. 178 119. Bei Bogenlampen die Anordnung einer beweglichen Schutzwand über dem Lichtbogen. **Körting & Mathiesen**, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 f. 178 120. Bei Bogenlampen die Anordnung einer auf den Lampenstangen festsitzenden Schutzwand. **Körting & Mathiesen**, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 b. 178 945. Aufsatzglas zum Meidinger-Element, mit abschraubbarem Deckel, Füllöffnung, Einkerbung und am unteren Ende vorgesehener kleiner Oeffnung. Hermann **Säker**, Stargard i. Pomm.

Kl. 21 b. 178 985. Elektrischer Sammler, bei welchem dicke, positive Planté-Platten abwechselnd mit pastierten negativen Doppelplatten angeordnet sind. Alfred **Meister**, Berlin, Wilhelmshavenerstr. 43.

Kl. 21 f. 178 797. Transportabler elektrischer Beleuchtungskörper mit federndem Tragebügel, der beim Anheben automatisch den Stromschluss herstellt. **Multiplex internationale Gaszünder-Gesellschaft** m. b. H., Berlin.

Kl. 21 f. 178 961. Elektrische Bogenlampe mit gegeneinander geneigt stehenden Kohlenstiften, bei welcher der Anker des Magneten oder einer anderen Regelungsvorrichtung mittels einer Zugstange und eines Winkelhebels die Entfernung der Spitzen beeinflusst. **Anker-Elektrizitäts-Gesellschaft** m. b. H., Leipzig-Lindenau.

Kl. 21 b. 179 168. Galvanisches Element, bei welchem die entweichenden Gase mit Hilfe von Rohren durch zwei Schichten aus Sägespänen od. dergl. geleitet werden, während ein drittes Rohr die Gase ins Freie führt. F. **Eschenback**, Berlin, Zossenerstr. 36.

Kl. 21 b. 179 286. Trockenbatterie für elektrische Leucht- oder Zündvorrichtungen, mit in der abdichtenden Masse eingebetteter Fassung für den Sockel der Glühbirne oder der Zündvorrichtung. Frau Caroline **Schmidt**, Charlottenburg, Wallstr. 9.

Kl. 21 b. 179 383. Zinkbecher für Trockenelemente unter Vermeidung seiner Lötnaht, aus einem Stück hergestellt. **The Portable Electric Light Co.**, m. b. H., Berlin.

Kl. 21 h. 179 384. Elektrische Taschenbatterie in Form eines Zigarrenetuis o. dgl., bei welcher die Elemente mit dem einzuschiebenden Etuiteil zu einem Ganzen vereinigt sind. Albert **Friedländer & Co.**, Berlin.

Kl. 21 h. 179 592. Elementenbecher aus riffelblechartig gerippter Lackpappe. J. P. **Huhn**, Nürnberg, Gostenhofer Hauptstr. 51.

Kl. 21 h. 179 284. Elektrischer Heizkörper, dessen Heizdraht um ein isoliertes Metallstück gewickelt ist. Fa. C. **Schniewindt**, Neuenrude.

Kl. 21 h. 179 424. Elektrische Heizvorrichtung aus einem vom elektrischen Strom durchflossenen Widerstandsdrähten bestehenden Heizkörper und einem hinter demselben angeordneten Zentrifugal-Exhaustor, welcher mit dem den Motor umschliessenden Kapselgehäuse ein Ganzes bildet. Alfred **Seyferth**, Berlin, Gr. Frankfurterstr. 50/51.

Kl. 12 i. 179 670. Zur Elektrolyse von Chlormetallen dienender, mit Kohlenanode ausgekleideter Holztrog, in welchem die mit Bleifolie belegte, als Zylinder ausgebildete Kathode rotiert. George Jones **Atkins**, Tottenham.

Kl. 21 b. 179 923. Aus wulmdachartigen Elektroden und auswechselbaren Schlammsammlern bestehende Sammlerbatterie, welche mittels in einander greifender Ansätze an den negativen Elektroden aufgebaut und mit einem zentralen, die Ableitungsfahnen aufnehmenden Schacht versehen ist. **Schweizer Akkumulatorenwerke Tribelhorn A.-G.**, Zürich.

Kl. 21 f. 179 905. Elektrische Batterie für Taschenlampen mit einer an der Seite und einer in der Mitte der oberen Fläche der Batterie festgelegten Kontaktfeder. **Allgemeine Vertriebs-Gesellschaft Krüger & Cie.**, G. m. b. H., Berlin.

Kl. 12 i. 180 687. Karbidschmelzofen, bei welchem der als Elektrode ausgebildete Schmelzraum sich trichterförmig nach unten erweitert und die gegenpolige Elektrode von unten in erstere hineingeschoben wird. Christian **Diesler**, Koblenz.

Kl. 12 i. 180 688. Elektrischer Schmelzofen zur Darstellung von Karbid, bei welchem der als Elektrode dienende Schmelzherd aus einem konisch ausgebohrten Kohlenstück besteht, in welches die andere gleichfalls als konisches Kohlenstück ausgebildete Elektrode hineinragt. Christian **Diesler**, Koblenz.

Kl. 12 i. 180 689. Elektrischer Ofen zur Darstellung von Karbiden mit einem Rost, welcher aus kreisförmig angeordneten und Widerstände bildenden Kohlenstäben besteht. Christian **Diesler**, Koblenz.

Kl. 21 h. 180 354. Cement- oder Batteriegläser mit luftdicht schliessendem Deckel. Johann **Wunde**, Görlitz, Langestrasse.

Kl. 21 b. 180 571. Träger zur Aufnahme des Depolarisators galvanischer Elemente, bestehend aus dünnen, an beiden Enden mittels Schrauben oder Metallvergusses zusammengefügten Metallstreifen. Gustav Adolph **Wedekind**, Hamburg, Neuerwall 43.

Kl. 21 b. 180 666. Trockenelement mit auf dem Element selbst angebrachter Lampe und federndem Kontakt. Albert **Freund**, Berlin, Neue Friedrichstrasse.

Kl. 21 c. 180 839. Widerstands-Element mit zwischen den Enden befindlichen Befestigungsansätzen. **Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. W. Lahmeyer & Co.**, Frankfurt a. M.

Kl. 21 c. 181 046. Flüssigkeitsanlasser mit sichelförmiger, um eine senkrecht zu ihr stehende Achse drehbarer Tauchelektrode und in möglichst grossem Abstande von der Sichelspitze im Flüssigkeitsbehälter angeordneter Gegen-Elektrode. **Siemens & Halske, Akt.-Ges.**, Berlin.

---

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

# Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.



IX. Jahrgang. | Heft 7. | Oktober 1902.



## VERFAHREN ZUR VORWÄRMUNG DER BESCHICKUNG ELEKTRISCHER ÖFEN.

Von *A. Minet* und *A. Neuburger.*

Die Vorwärmung der dem elektrischen Ofen zugeführten Beschickung wird auf verschiedene Weise ausgeführt; als Beispiel sei der Ofen von Louis Reuleux aufgeführt.

Der Zweck desselben besteht darin, die Materialien, welche durch die galvanische Wärme oder durch die elektrische Einwirkung, verbunden mit der Elektrolyse, zu zersetzen und zu schmelzen bestimmt sind, vor ihrer Ankunft in dem elektrischen Schmelzherd auf eine möglichst hohe Temperatur zu bringen.

Man verwendet zu diesem Zwecke einen nach Fig. 53 und 54 dargestellten Ofen mit drei Schächten $F F_1 F_2$, dessen obere Schachtwände senkrecht oder schräg angebracht sein können. In den Mittelschacht bringt man Koks oder Holzkohle.

In die seitwärts befindlichen Schächte bringt man die Erze und die Flussmittel.

Der Mittelschacht $F$ ist mit Düsen $T$ und die seitwärts befindlichen Schächte $F_1$ und $F_2$ sind mit Knallgasdüsen $C$ versehen. Diese Düsen sind genügend von den Elektroden $E$ und ihrem Wirkungskreis entfernt angeordnet, damit der Wind u. s. w., welchen sie einführen, die Wirkung der Elektroden nicht beeinträchtigt.

Durch die Düsen $T$ wird atmosphärische Luft und durch die Knallgasdüsen $C$ Steinkohlengas oder Wasserstoffgas oder ein flüssiger Brennstoff eingeblasen. Die durch die Düse $T$ eingeblasene atmosphärische Luft verbrennt einen Teil des Koks oder der Holzkohle, welche sich im Mittelschacht befindet, und erhitzt auf diese Weise den anderen Teil der Kohle oder des Koks.

Das durch die Düsen $C$ eingeblasene Gas heizt die zu zersetzenden Materialien (Erze und Flussmittel), welche sich in den seitwärts gelegenen Schächten befinden.

Nach unten zu vereinigen sich die drei Schächte zu einem einzigen und schliessen sich an einen elektrischen Reduktionsherd an.

Sowie die Materialien in dem Schmelzherd reduziert werden und die Erzeugnisse aus demselben in die freie Luft fliessen, werden dieselben in dem Schmelzherd durch neue Materialien ersetzt, welche, anstatt wie gegenwärtig kalt, stark erhitzt in denselben

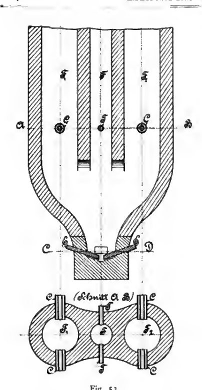


Fig. 53.

kommen. Da der durch einen Brennstoff erzeugte Wärmeertrag viel weniger kostspielig ist, als derjenige, welcher durch Elektrizität erzeugt wird, so werden dadurch die Selbstkosten der erzeugten Metalle wesentlich billiger.

Für die Erhaltung der Wände des Ofens und besonders derjenigen des Mittelschachtes kühlt man dieselben ab, wenn es nötig ist, sei es durch eine Bewässerung oder durch in den Wänden angebrachte Röhren, in welchen man fliessendes Wasser zum Umlauf bringt.

Während aber nach der eben beschriebenen Bauart nur eine doppelte Wärmeentwicklung möglich ist und die Vorwärmung der zu behandelnden Stoffe durch die Verbrennung von Kohle oder Knallgas in dem eigentlichen elektrischen Ofen selbst vorgenommen wird, soll die vorliegende Anordnung eine dreifache Wärmeausnutzung ermöglichen. Ausserdem ist bei derselben die Anordnung so getroffen, dass für die Ausnutzung der Stromwärme oder des Lichtbogens ein von der Vorwärmevorrichtung räumlich getrennter Ofen in Betracht kommt.

Im Gegensatz zu anderen Ofenformen, insbesondere dem soeben beschriebenen, bei denen eine Vorwärmung des zu elektrolysierenden Gutes vorgesehen ist, hat aber der elektrische Ofen nach vorliegender Anordnung auch noch eine solche Einrichtung erhalten, dass die Vorwärmung ganz nach Belieben in zwei oder auch nur in einer Temperaturstufe vorgenommen werden kann.

Der auf der Zeichnung in Fig. 55 und 56 im Schnitt und im Grundriss dargestellte elektrische Ofen ist unter dem besonderen Gesichtspunkte seiner Verbindung mit Hochöfen entworfen worden, um die heissen Gichtgase in doppelter Weise, einmal durch Ausnutzung ihrer hohen Eigenwärme und dann durch ihre Verbrennung zur Vorwärmung der in den elektrischen Oefen eingebrachten Beschickung, wo die Stromwärme oder der elektrische Lichtbogen die dritte Wärmequelle bildet, ausnutzen zu können.

Zu diesem Zwecke sind an den Längsseiten des eigentlichen elektrischen Ofens *W* je zwei Kammern *R* und *S* hinter einander angeordnet. Die Wandungen *B* der Kammern *S* sind mit Luftkanälen *V* versehen, deren Pfeifen *U* in die Kammern *S* abblasen, während die heissen Gase in diese Kammern *S* durch die Kanäle *C* oder $C^1$ und die Düsen *O* eintreten.

Diese Anordnung gestattet nun die Ausnutzung von heissen Gasen zum Zwecke der Vorwärmung der Beschickung in mehrfacher Art, je nachdem man höherer oder niedrigerer Temperaturen für das elektrometallurgische Verfahren benötigt.

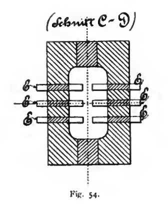



Fig. 54.

I. Wenn man möglichst hohe Temperaturen im elektrischen Ofen *W* erzeugen und zugleich zur Verminderung von Stromverlusten und Wärmeverlusten das zu behandelnde Gut auf mehr als 1000° C. vorwärmen will, wird man, die Verbindung des elektrischen Ofens mit einem Hochofen vorausgesetzt, die heissen Gichtgase unmittelbar

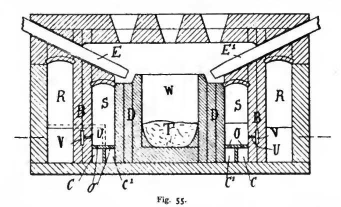



Fig. 55.

in die Kammern *R* einströmen lassen. Die Kammern *R* werden hierbei auf etwa 500° C. erwärmt. Die heissen Gichtgase ziehen dann durch die Kanäle *C* ab und gelangen aus diesen durch die Düsen *O* in die Kammern *S*, wo sie unter Vermittelung der durch die Kanäle *V* zugeführten und dort gleichzeitig vorgewärmten Luft zur Ver-

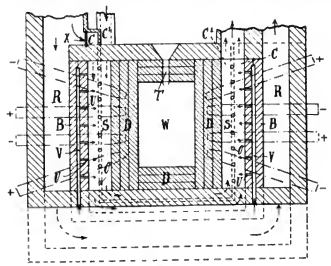



Fig. 56.

brennung gebracht werden. Hierbei steigt die Temperatur in den Kammern *S* auf etwa 1500°.

II. Für den Fall, wo man Hochofengase nicht zur Verfügung hat, die Dynamomaschine aber durch einen Gasmotor angetrieben wird, gestattet die eben beschriebene Bauart des elektrischen Ofens ohne irgend welche Abänderung dieselbe Anwendung wie im Fall I. Man lässt dann die Abgase

des Gasmotors durch die Kammern *R* hindurchtreten, und es findet dann ebenfalls eine Erwärmung dieser auf etwa 500° C. statt. Den Eintritt der nicht mehr brennbaren Abgase in die Kammern *S* verhindert man durch Absperren der Kanäle *C* vermittelst des Schiebers *X*. Um aber trotzdem die Kammern *S* auf eine höhere Temperatur zu bringen, leitet man durch die Kanäle $C^1$ Leuchtgas, Dowsongas, Wassergas u. s. w., wie es zum Betriebe des Gasmotors benutzt wird, und bringt dieses Gas in den Kammern *S* in der oben beschriebenen Weise zur Verbrennung.

III. Die heissen Verbrennungsgase aus den Kammern *S* können im Falle II zunächst wieder in die Kammern *R* geleitet werden, ehe sie in den Schornstein geleitet werden.

IV. Wenn man nur niedriger Temperaturen benötigt, kann man die heissen Hochofengase, die Abgase der Gasmotoren oder irgend welche anderen heissen Abgase, natürlich auch die des elektrischen Ofens selbst, nach einander die Kammern *S* und *R* durchstreichen lassen und erzielt so eine Vorwärmung des zu behandelnden Gutes auf etwa 500° C. und verhindert gleichzeitig Wärmeverluste durch Strahlung nach aussen.

V. Die ganze Anordnung des elektrischen Ofens mit seinen Seitenkammern gestattet auch die Zuführung der heissen Hochofengase, nachdem sie ihre vorwärmende Wirkung ausgeübt haben, unmittelbar in das Innere des elektrischen Ofens, wo man von ihrer reducierenden Wirkung Nutzen ziehen oder wo man sie unmittelbar über der Beschickung zur Verbrennung bringen kann.

Das Verfahren bildet den Gegenstand eines Patentes, für das die Ansprüche lauten:

1. Verfahren zur Vorwärmung der Beschickung elektrischer Oefen vermittelst heisser Abgase und brennbarer Gase, dadurch gekennzeichnet, dass die Gase durch je zwei an den Längsseiten des Ofenschachtes hinter einander angeordnete Kammern geleitet werden, von welchen die dem Schacht zunächst liegenden Kammern zur Verbrennung der Gase, die beiden äusseren dagegen zur Einführung heisser Gase oder zur Abführung der verbrannten Gase zwecks Verhütung von Wärmeverlusten durch Strahlung dienen.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 zur doppelten Ausnutzung von brennbaren heissen Abgasen, z. B. Hochofengichtgasen, dadurch gekennzeichnet, dass diese Gase zur Ausnutzung ihrer hohen Eigenwärme zunächst durch die äusseren Kammern geleitet und alsdann in den inneren Kammern verbrannt werden.

3. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwecks geringerer Vorwärmung der Beschickung eine Verbrennung der Gase in den inneren Kammern nicht erfolgt.

---

## ELEKTROCHEMISCHE BLEICHEREI.

In Heft No. 4, pag. 93 dieses Jahrgangs brachten wir eine kurze Notiz über ein neues elektrisches Bleichverfahren. Nach inzwischen eingezogenen näheren Erkundigungen handelt es sich hierbei weniger um eine neuartige Bleicherei selbst, als um einen originellen »Apparat-Elektrolyser« hierzu. — Dass eine Auflösung von gewöhnlichem Salz in Wasser, auf geeignete Art der Einwirkung des elektrischen Stroms unterworfen, kräftig bleichend wirkt, ist längst bekannt und sind auch schon die verschiedensten Einrichtungen, Salzlösung möglichst vorteilhaft zu elektrolysieren, versucht worden. Wir erinnern nur an den »Kellner-Elektrolyser« und die Kohlenapparate von Dr. Oettel. Elektrische Bleichflüssigkeit aus Salzlösung kann überall da Verwendung finden, wo Chlorkalk oder dessen Umsetzungsprodukte mit Soda bezw. Potasche (Eau de Javelle, Eau de Labaragne) gebraucht werden.

Bei dem höheren Preis, namentlich dieser letzteren Präparate, vermochten sich selbst die relativ ungünstig arbeitenden älteren Elektrolyser-Systeme hier Eingang zu verschaffen. Seit dem kolossalen Preissturz, den Chlorkalk vor wenigen Jahren infolge der Chlor- und Sodafabrikation auf elektrischem Wege erfahren hat, ist die Verwendung elektrischer Bleichflüssigkeiten wieder mehr in den Hintergrund getreten. Wenn trotzdem in zahlreichen Fällen, nämlich überall da, wo Salz und Kraft billig sind und die elektrische Bleiche Vorteile vor dem Chlorkalk bietet, diese nicht durchgedrungen ist, lag dies an den noch mit mancherlei Unzukömmlichkeiten

behafteten Apparaten — Elektrolysern — selbst, teilweise auch an den beträchtlichen Anschaffungskosten derselben. Bis heute ist kaum mehr als ein verschwindender Bruchteil des Chlorkalk-Konsums durch elektrische Bleichflüssigkeit verdrängt worden.

Nun scheint aber auf diesem Gebiete ein respektabler Fortschritt gemacht worden zu sein, indem der in Nachstehendem näher beschriebene Apparat eine ungleich intensivere Ausnützung des Salzes und der Kraft erreicht, als dies bisher möglich war. Die praktische Bedeutung dieses neuen Systems liegt darin, dass die Erstellungskosten der Bleichflüssigkeit wieder auf ein Niveau herabsinken, das erfolgreich mit Chlorkalk zu konkurrieren vermag. — Nach uns von der Fabrik überlassenen Attesten, speziell aus Baumwollbleichereien, bewähren sich diese neuen Elektrolyser vorzüglich. Es wird dem System übereinstimmend das Zeugnis grösster Zuverlässigkeit, Reinlichkeit, Sparsamkeit und Dauerhaftigkeit gegeben und der geringe Salz- und Kraftverbrauch gegenüber anderen Systemen lobend hervorgehoben. — Die hervorragend elegante Bleichwirkung der damit erhaltenen Bleichflüssigkeiten mag wohl darauf zurückzuführen sein, dass infolge der weitgehenden Salzzersetzung verhältnismässig wenig unzersetztes Salz sich in jenen vorfindet, daher die Wirkung der Bleichsubstanz reiner zur Geltung gelangt.

Es ist schon darüber gestritten worden, was eigentlich dieses durch den elektrischen Strom aus dem Salze gebildete Bleichagens sein möge, und ist solches als identisch mit unterchlorigsaurem Natron ausgesprochen worden. Dieser Ansicht wurde andererseits entgegengetreten und die Wahrscheinlichkeit der Bildung von chlorigsaurem Natron (welches noch energischer bleicht als das Hypochlorit) oder gar elektrisch activierter Hypochlorite und Chlorite ins Feld geführt, so dass diese Frage noch unentschieden erscheint, was auch für die praktische Seite ganz gleichgiltig ist. Thatsache bleibt, dass in den meisten Fällen mit elektrischer Bleichflüssigkeit bessere Resultate erhalten werden, als mit Chlorkalklösungen.

Figur 57 zeigt die Vorderansicht eines kleineren Bleichapparates. Auf einer Art Treppe sind sieben horizontal liegende Platten angeordnet. Jede dieser Platten stellt einen Elektrolyser für sich dar — bildet eine Einheit. In vorliegendem Falle absorbiert jede dieser Platten 7 Ampère bei 100 Volt, also ziemlich genau eine Pferdekraft. — Für grössere Betriebe sind Platten für 20 Ampère und 220 Volt, also 6pferdige Einheiten, in Verwendung. Die Zahl der Platten richtet sich nach der verlangten Leistungsfähigkeit des Apparates. So beanspruchen z. B. 60 solcher Platten eine Kraft von 360 Pferdestärken und produzieren in 24stündigem Betrieb täglich 1600 kg Chlor (gleichwertig 4500 kg Chlorkalk) bei 8000 kg Salzverbrauch. — Der kleine Apparat wie Figur produziert stündlich 1 kg Bleichchlor. Die Salzlösung fliesst aus einem obenstehenden Behälter in die

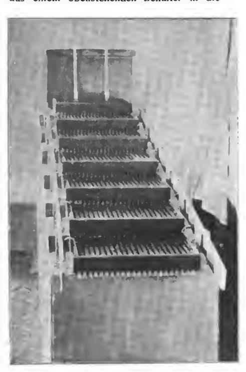


Fig. 57.
Ansicht des elektrochemischen Bleichapparates.

zu oberst liegende Platte, verteilt sich gleichmässig über diese, fällt dann auf die nächst tiefer liegende Platte, von dieser weiter und so fort, bis die Flüssigkeit auf der untersten Platte angelangt und von dieser in ein Sammelgefass abläuft. Während die Salzauflösung dermassen kaskadenartig über die Platten fällt, fliesst der elektrische Strom in der Breitrichtung durch diese und zersetzt die Lösung. Es können Bleichflüssigkeiten mit 30 per Mille Chlorgehalt erhalten werden.

In der Regel genügen 12, 15, 20 ‰ Bleichchlorgehalt, indem auch diese Lösungen noch zehnfach mit Wasser verdünnt werden müssen, um mit dem Bleichgut (Baumwolle, Cellulose etc.) zusammen gebracht zu werden.

Bei näherer Betrachtung der einzelnen Elektrolyserplatten zeigt sich, dass jede derselben von 22 Furchen durchzogen ist, in welchen eigentümlich geformte Körper aus Platin-Iridium eingebettet sind. Diese dienen dazu, den elektrischen Strom in innigen Kontakt mit der in den Furchen dahinfliessenden Salzlösung zu bringen.

Die Platten selbst bestehen aus einem glänzend schwarzen, harten, ebonitähnlichen Materiale.

Die Wirkung des neuen Apparates scheint in erster Linie auf einem Verfahren zu beruhen, wonach die Salzlösung in dünne Flussigkeitsfäden verteilt und so der Einwirkung des elektrischen Stroms unterworfen wird (D. R.-P. 118450 und 121525). Daneben sind die Platin-Iridium-Körperchen derart beschaffen, dass die elektrisch polarisierten Flachen nicht, wie bei allen andern Elektrolysern, gleich gross sind, sondern im Gegenteil die chlor-polarisierte Elektrodenfläche eine mehrfach grössere Ausdehnung besitzt, als die wasserstoff polarisierte Fläche. Dieses ebenfalls wichtige Prinzip findet sich auf dem Gebiete der Bleichapparate hier zum ersten Male realisiert und ist in den meisten Staaten ebenfalls patentrechtlich geschutzt.

Ebenso sinnreich wie die Konstruktion der Platten selbst, ist die Art der Stromzuführung zu diesen, welche vor jedem Angriff vollkommen geschützt erscheint.

Möge sich dieser Fortschritt recht schnell und allgemein einführen, in Baumwollbleichereien, Zellstofffabriken, Papierfabriken, Waschanstalten. Auch zur Ausfuhrung von elektrochemischen Operationen, wie Reduktionen, Oxydationen etc. scheint das System anwendbar. Wir haben in der elektrochemischen Industrie wenig Fälle von praktischem Interesse zu verzeichnen, wohl aber einen Ueberfluss mehr oder weniger grauer Theorien. Hier liegt frisch pulsierende, praktische Arbeit vor uns, auf die aufmerksam zu machen uns angenehme Pflicht ist.

M. G.

---

## ELEKTROLYTISCHE SEKUNDÄRREAKTIONEN.

Von Prof. *Joseph W. Richards.* (Schluss.)

In jedem Falle wird das Salz herausgenommen oder geht in die Lösung über. Wir können die verschiedenen Stufen dieser Reaktion nicht analysieren, aber wir können die totale Bildungswärme der beiden Salze aus ihren Elementen entnehmen und finden ihre Differenz; z. B.:

$(Cu, S, O_4, aq) = 198\,400$ Cal. = primär,
$(Fe, S, O_4, aq) = 235\,600$ Cal. = sekundär.
Freier Ueberschuss = 37 200 Cal.

Daher ist die Zersetzungsspannung

$$Vd = \frac{-37\,200}{2 \times 23040} = -0{,}80 \text{ Volt.}$$

In diesem Falle hat daher die sekundäre Reaktion mehr Energie geliefert, als die primäre erfordert hat; eine Zersetzungsspannung wird nicht erfordert, aber die Anordnung liefert eine Spannung von 0,80 Volt und wirkt daher als eine Batterie mit jener elektromotorischen Kraft.

Beim Fällen von Zink aus Zinksulfat mit Eisenanoden, die von einer porösen Zelle umschlossen sind, ist die erforderliche Energie folgende:

$(Zn, S, O_4, aq) = 248\,500$ Cal. = primär,
$(Fe, S, O_4, aq) = 235\,600$ Cal. = sekundär.
Deficit (absorb.) = 12900 Cal.

Daher

$$V_d = \frac{12900}{2 \times 23040} = 0{,}28 \text{ Volt.}$$

Wenn eine unlösliche Verbindung an der Anode gebildet wird, so schützt sie entweder die Anode vor weiterer Oxydation, oder sie kann ein Nichtleiter sein und hindert den Strom. Wenn im oben erwähnten Aluminiumprozess Kupferplatten anstatt Kohlenanoden angewendet werden, wird Kupferoxyd gebildet, welches das darunter befindliche Metall schützt und noch den Strom leitet. $(Cu, O) = 37\,200$. Während das Oxyd sich bildet, wird die Spannung der Zersetzung reduziert zu

$$\frac{37\,200}{2 \times 23040} = 0{,}80 \text{ Volt;}$$

aber sobald dieser Ueberzug sich fortsetzt, gebt dieser Vorteil verloren, und die ganze Zersetzungsspannung für Thonerde allein ist erforderlich.

Diese Reaktionen werden auch im grossen angewendet zur elektrolytischen Herstellung metallischer Verbindungen aus den Metallen selbst. Durch Elektrolysieren eines Bades von Natriumkarbonat mit einer Bleianode wird Bleikarbonat an der Anode gebildet, die infolge ihres losen Zusammenhanges beständig abfällt und eine frische Bleioberfläche darbietet. Diese dient als Basis mehrerer Versuche, reines Blei elektrolytisch herzustellen.

Wenn eine essigsaure Natriumlösung in ähnlicher Weise elektrolysiert wird, wird eine beträchtliche Menge von Bleikarbonat vermischt mit Hydrat gebildet. Metallische Sulfite werden dadurch hergestellt, dass die Metalle als Anoden in Hyposulfitlösungen angewandt werden, da die Reaktion wahrscheinlich eine solche ist, dass das Hyposulfitradikal $S_2O_3$ sich in S und $SO_2$ spaltet, wobei das erstere sich mit dem Metall verbindet. (Prozess Roepper und Richards.) Diese Methode dient dazu, um kunstliches Sulfid von Quecksilber, Cadmium und Antimon herzustellen.

Ein geringer Unterschied ist bei der Anwendung von Bleistein, $Cu_2S$, als Anode in einem Bad von Kupfer-Sulfat vorhanden. (Marchesi-Prozess.) Das Kupfer wird durch das $SO_4$ Radikal gelöst, während der Schwefel frei wird und auf den Boden des Bades fällt. Die Spannung, welche bei der Vereinigung von Cu mit $SO_4$ entwickelt wird, neutralisiert genau die primäre Zersetzung in Cu und $SO_4$, so dass die reine Zersetzungsspannung in einem solchen Falle einfach diejenige ist, welche zur Zersetzung von $Cu_2S$ in $Cu_2$ und S erforderlich ist.

$Cu_2S$ ergeben aber 20270 Calorien, und daher beträgt die reine Spannung der Zersetzung 0,44 Volt.

Als Gegensatz sei hier erwähnt, dass bei Salom's Prozess ein metallisches Sulfit als Kathode zersetzt wird.

B. a) Ein Gas kann gebildet werden durch Einwirkung auf die Kathode, stets wenn die letztere einen Bestandteil enthält, der mit dem Kathion eine gasförmige Verbindung bilden kann. Dies ist z. B. der Fall, wenn metallische Sulfide als Kathoden in Säurelösungen angewendet werden, indem also das Wasserstoffkathion mit dem Schwefel gasförmigen Schwefelwasserstoff bildet und sofort das Sulfid zu Metall reduziert. Das Gas wird sich zuerst im Elektrolyten auflösen, bis letzterer gesättigt ist, und nachher frei als Gas entweichen. Herr Salom hat sich diese Methode, Erze zureduzieren, patentieren lassen und ist gegenwärtig an den Niagara-Fällen mit der Darstellung von Bleischwamm aus Bleisulfit-Erz beschäftigt.

Wenn Bleisulfit als Kathode in einem Bade verdünnter Schwefelsäure angewendet wird, wird Wasserstoff an der Kathode frei und reduziert das Sulfid zu Bleischwamm unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Die für die primäre Zersetzung erforderliche Spannung ist dem Wesen nach die gleiche wie für die Zersetzung von Wasser oder 1,50 Volt. Die sekundäre Reaktion schliesst die beiden Quantitäten ein.

| | | | |
|---|---|---|---|
| (Pb, S) | = 18400 | Cal., | absorbiert. |
| ($H_2$, S, 99) | = 7300 | » | zuerst entwickelt. |
| ($H_2$, S) | = 2700 | » | später » |
| absorbiertes Deficit | = 11100 | Cal. | zuerst |
| » » | = 15700 | » | spater. |

Wenn die Operation beginnt, löst sich der zuerst gebildete Schwefelwasserstoff in der Säure, das Deficit ist 11100 Cal., und die sekundären Reaktionen an der Anode vermehren daher die Zersetzungsspannung nimmt zu um

$$V_d = \frac{11100}{2 \times 23040} = 0,24 \text{ Volt.}$$

Nachdem die Flüssigkeit mit Gas gesättigt ist, entweicht das letztere, und das vermehrte $V_d$ wird

$$= \frac{15700}{2 \times 23040} = 0,34 \text{ Volt.}$$

Die absorbierte Spannung bei der Zersetzung im Bade ist daher 1,74 Volt am Anfang und 1,84 Volt bei regelmässiger Operation.

B (b) Wenn ein geschmolzenes Zinksalz mit einer Kupferkathode elektrolysiert wird, bildet das niedergeschlagene Metall mit dem Kupfer und den auf den Boden des Bades gefallenen Teilchen eine Legierung. Die im Bade absorbierte Zersetzungsspannung wird daher vermindert durch die Energie bei der Verbindung von Kupfer und Zink. Die am leichtesten schmelzbare Legierung, $Cu Zn_2$, bildet sich zuerst, und da ja seine Bildungs-

wärme 10143 Cal. beträgt (J. J. Baker), vermindert die Bildung $V_d$ wie folgt:

$$\text{Verminderung v. } V_d = \frac{10143}{2 \times 23040} = 0{,}11 \text{ Volt.}$$

Beim Castner-Prozess zur Herstellung von Aetz-Natron besteht die Elektrolyse in der einen Zelle aus Salzwasser, wobei die Anode unzerstörbar ist und die Kathode aus einem Quecksilberbad besteht. Das Natrium wird vom Quecksilber mit grosser Intensität absorbiert.

Zersetzung von $NaCl$ — ($Na$, $Cl$, 13 $H_2O$) = 97200 und $V_d$ = 4,22
Verbindung von $Na$ und $Hg$ ($Hg_6$, $Na$) = 21600 und $V_d$ = 0,89

Daher scheint es, dass die Zersetzungsspannung in dieser Zelle durch diese sekundäre Reaktion etwa um ein Volt verringert wird, also 4,22 — 0,89 = 3,33 Volt. Ich habe diese Zahl von 3,33 Volt selbst beobachtet.

In der andern Zelle des Castner-Apparates, wirkt das Natriumamalgam als Anode, der Elektrolyt ist Wasser und das entstehende Aetznatron geht in Lösung.

Die Reaktionen in dieser Zelle sind folgende:

Primäre Zersetzung des Wassers = 1,50 Volt.
Zersetzung des Amalgams = 0,89 »
Bildung u. Lösung von Aetznatron

$$\frac{Na_2, O, 99 = 155200}{2 \times 23040} = 3{,}37 \text{ Volt.}$$

Es werden daher bei der primären Reaktion 1,5 Volt absorbirt, bei der sekundären Reaktion 0,89 Volt oder im ganzen 2,39 Volt, während die andere sekundäre Reaktion, die Oxydation von Natrium zu Aetznatron und seine Lösung im Wasser 3,37 Volt erzeugt.

$$V_d = 1{,}5 + 0{,}89 - 3{,}37 = -0{,}89 \text{ Volt.}$$

Wir sehen also, dass beinahe ein Volt in dieser Hälfte der Zelle erzeugt wird. Die erste Hälfte erfordert 3,33 zur Zersetzung. Die bei der Zersetzung absorbierte Spannung beträgt daher für den ganzen Apparat 3,33 — 0,98 = 2,35 Volt.

B. c) Beispiele einer Verbindung des Kathions mit der Kathode zu einem festen Körper sind nicht zahlreich. Eins davon ist die Verbindung der Wasserstoffionen mit Platin oder Palladium zu einem festen Hydrid.

Die Reaktion ist:

$$(Pt_{30}, H_2) = 33900 \text{ Calorien,}$$

und die entsprechende Verminderung der Spannung während dieser Reaktion ist

$$\frac{33900}{2 \times 23040} = 0{,}74 \text{ Volt.}$$

Diese Grösse hat oft das Messen der zur Zersetzung des Wassers notwendigen Spannung bei Anwendung von Platinelektroden erschwert.

Wenn Natriumionen sich in einer Menge von über 2 Prozent in einer Quecksilberkathode lösen, ist das $Hg_6$ Na nicht länger im Quecksilber löslich und scheidet sich als fester Körper aus.

Die Wärmemengen sind folgende:

($Hg_6$, Na) = 21900 Calorien,
($Hg_6$ Na, Hg) = 2900 »

Es scheint daher, dass wenn das flussige Amalgam gebildet ist, 2900 Wärme-Calorien entwickelt werden, als wenn das Amalgam sich als $Hg_6$ Na ausscheidet. Ist dies der Fall, so werden

$$\frac{2900}{23040} = 0{,}13 \text{ Volt}$$

weniger Zersetzungs-Spannung absorbiert als wenn das $Hg_6$ Na sich im Quecksilber löst; oder vielleicht wäre es richtiger zu sagen, dass die sekundäre Reaktion im ersteren Falle mehr unterstützt als im letzteren, nämlich durch 0,13 Volt.

## IV.

## Reaktion der Ionen auf den Elektrolyten.

A) An der Anode: Oxydierende, säuernde oder produzierende Wirkungen.

1. Bildung eines Gases.
2. Bildung eines festen, im Elektrolyten unlöslichen Körpers.
3. Bildung eines festen im Elektrolyten löslichen Körpers.

B) An der Kathode: Reduzierende Wirkungen.

1. Bildung eines Gases.
2. Bildung eines festen, im Elektrolyten unlöslichen Körpers.
3. Bildung eines festen, im Elektrolyten löslichen Körpers.

A. 1). Die Anionen haben allgemein eine säuernde oder oxydierende Wirkung, welche im allgemeinen als »perduzierend« bezeichnet werden möge, im Gegensatz zu der reduzierenden Wirkung der Kationen. Dieser Einfluss wird in der organischen Chemie zum Oxydieren von organischen Verbindungen sehr viel angewendet.

Die zu oxydierende chemische Verbindung wird in Wasser gelöst, Aetzkali oder ein saures Alkali je nach dem entsprechenden Fall hinzugesetzt und alsdann in eine poröse Zelle gestellt, die in ein grösseres, mit Säure oder Alkali gefülltes Gefass taucht. Der Sauerstoff, der an der Anode im Atomzustande frei wird, wirkt auf

die organische Verbindung sehr kraftig ein und zwar viel kräftiger als freies Sauerstoffgas, und der Strom wird fortgesetzt, bis der erwünschte Grad der Oxydation erreicht worden ist.

Wenn die Wirkung zu stark ist oder zu lange dauert, wird fast jede organische Verbindung vollkommen oxydiert, ja sogar buchstablich zu Kohlensäure oder Kohlenoxydgas und Wasser verbrannt. Eine gute Illustration dieser Wirkung ist, wenn $CS_2$ im Elektrolyten vorhanden ist und Sauerstoff frei wird. Diese Reaktion ist folgende:

$$CS_2 + 6\,O = CO_2 + 2\,SO_2;$$

eine grosse Energiemenge wird so frei und verstärkt den Strom, denn $CS_2$ ist eine endothermische Verbindung, deren Zersetzung Wärme **freigiebt**. Wir haben also die Energie wie folgt erzeugt:

| | | |
|---|---|---|
| Zersetzung von $CS_2$ zu $Cu.S_2$ | = | 14 100 Cal., |
| Oxydation von C zu $CO_2$ | = | 97 200 » |
| » » 2 S zu 2 $SO_2$ | = | 142 140 » |
| | | 253 740 Cal. |

Dies gilt für 60; für 10 würde sie sein 42 290 und die Verminderung der Zersetzungsspannung, welche bei dieser Reaktion eintritt, ist

$$V_d = \frac{42\,190}{2 \times 23\,040} = 0{,}92 \text{ Volt.}$$

Im obigen Falle tritt auch eine sehr interessante sekundäre Reaktion an der Kathode ein, welche wir weiter unten in Betrachtung ziehen wollen.

A. 2). Ein Beispiel dieser Fällung einer unlöslichen Verbindung aus der Lösung durch die Wirkung des Anions ist die Elektrolyse der Lösung am Natriumhyposulfit, welche gelöstes Silberchlorid enthält. Der an der Anode frei werdende Schwefel bildet rasch einen schwarzen Niederschlag von Silbersulfid. Diese Methode dient zur Abscheidung des Silbers aus derartigen Losungen.

Wenn eine Bleinitratlösung mit einer Platinanode elektrolysiert wird, bildet sich an der Anode ein Ueberzug von Bleisuperoxyd, $PbO_2$, was durch den oxydierenden Einfluss des Anions auf die Bleinitratlösung herrührt.

A. 3). Von diesem Beispiel, vom Oxydieren oder Perduzieren des Elektrolyten an der Anode, wird in den chemischen Industrien bedeutende Anwendung gemacht. Die desinfizierende Wirkung des Ableitungswassers ist ein besonderer Fall. Im allgemeinen ist Satz im Ableitungswasser in genügender Menge enthalten (wenn nicht, wird er zugesetzt), und die Flüssigkeit wird mit Aluminium oder Kohlen-Elektroden elektrolysiert. Chlorgas wird teilweise frei, und Hyposulfite werden durch die Wirkung des freigewordeuen Sauerstoffes auf dem Natriumchlorid gebildet, so dass ein reichliches Desinfizieren resultiert.

Die Elektrolyse von Salzwasser verursacht die Bildung einer beträchtlichen Menge von Hyposulfit, und die Flüssigkeit kann alsdann als Bleichflüssigkeit verwendet werden. Dies ist das Prinzip des »elektrolytischen Bleichens«, welches in Papiermühlen und Baumwollenfabriken sehr viel angewendet wird.

Hypochloride können in einer Lösung uber 50° nicht existieren, so dass, wenn die Elektrolyse des Salzwassers über jene Temperatur hinaus stattfindet und das an der Kathode entstehende Aetznatron frei zur Anode wandern kann, Chlorat entsteht.

Die Wirkung ist wahrscheinlich die, dass Natriumchlorid und Aetznatron augenblicklich zersetzt werden und an der Anode OH- und Cl-Ionen ergeben. Diese vereinigen sich zu HCl unter Freiwerden von Sauerstoff, und der letztere verwandelt das vorhandene NaCl in $NaClO_3$. Praktisch wird alles im Handel vorkommende Kaliumchlorat auf diesem Wege durch Nutzbarmachung dieser sekundären Reaktion dargestellt.

Das Anion wird oft vom Elektrolyten absorbiert und bildet eine höhere Verbindung. So schlagt eine Lösung von Kupferchlorür bei der Elektrolyse Kupfer an der Kathode ab, das frei gewordene Chlor dagegen verwandelt das Salz an der Anode in Kupferchlorid.

$$Cu\,Cl + Cl = Cu\,Cl_2 = 18\,755 \text{ Cal.}$$

Die primäre Reaktion (Cu, Cl) absorbiert 32 875 Cal. (4,42 Volt), die sekundäre dagegen entwickelt, wie oben, 18 755 Cal. (0,82 Volt), so dass die reine Zersetzungsspannung 0.6 Volt betragt.

Diese Reaktion kann als Typus einer ganzen Reihe ähnlicher Wirkungen dienen, die fortdauern, bis ein Teil oder der ganze Elektrolyt auf diese Weise perduziert wird. Wenn andererseits das an der Kathode ausgeschiedene Metall von der so erzeugten perduzierten Verbindung angegriffen wird, wenn die letztere sich mit dem Elektrolyten mischt und zur Kathode übergeht, so erfolgt eine Rück-Reduktion in den ursprünglichen Zustand. So kann die Perduktion des Elektrolyten aktiv an der Anode vor sich gehen, und gleichzeitig auch die Reduktion derselben Verbindung aktiv an der Kathode. Das Ergebnis wird eine bedeutende Abnahme

im Betrage der an den Elektroden schliesslich zurückbleibenden Kationen und Anionen sein; der zurückbleibende Teil wird aber noch geringer sein als derjenige, welchen der Strom nach Faraday's Gesetz abscheiden würde.

In der That, wenn einige geschmolzene Salze elektrolysiert werden, so sind die Perduktion an der Anode, die Diffusion des perduzierten Salzes an den Elektrolyten und die Reduktion an der Kathode so wirksam, dass absolut keine Produkte des Elektrolyten unter gewöhnlichen Bedingungen gefunden werden können, und die Substanz scheint den Strom ohne Zersetzung zu leiten.

So wurde die anscheinend metallische Leitungsfähigkeit von geschmolzenem Bleijodid von Faraday beobachtet, aber schliesslich wie oben von Beetz erklärt; und so ist auch die Reaktion, welche bei der Herstellung des metallischen Natriums durch Elektrolyse von geschmolzenem Aetznatron auftritt.

Ueber 325° ist die auf den obigen Prinzipien beruhende Rückbildung so wirksam, dass beständig 1000 Ampère durch ein kleines Gefäss mit geschmolzenem Aetznatron geschickt werden können, ohne dass irgend etwas Natrium sich bildet, zwischen 310° und 320° dagegen wird Natrium im Ueberfluss erhalten.

B. 1). Wenn Wasser mit darin enthaltenem Schwefelkohlenstoff elektrolysiert wird, wirken die entstehenden Wasserstoffionen sehr stark auf das $CS_2$ an der Kathode ein; es bildet sich Methangas, $CH_4$ und Schwefelwasserstoff. Die Recktion ist folgende:

$$CS_2 + 8\,H = CH_4 + 2\,H_2S.$$

Das Wärmeäquivalent der sekundären Reaktion ist

| | |
|---|---|
| Zersetzung der $CS_2$ | 14 400 Cal., |
| Verbindung von $H_4$ und C | 21 500 » |
| » » $H_4$ und 2 S | 5 400 » |
| | 41 300 Cal. |
| Für ein Atom H | 5 160 Cal. |

Daher Verminderungen

$$V_d = \frac{5160}{23\,040} = 0{,}22 \text{ Volt}.$$

Wenn wir diese Reaktion in Verbindung mit der sekundären Oxydations-Reaktion an der Anode betrachten, wird die Zersetzungsspannung durch die Anwesenheit des Schwefelkohlenstoffs um 0,22 Volt an der Kathode und um 0,92 Volt an der Anode, also im Ganzen um 1,14 Volt erniedrigt. Diese grosse Reduktion in der Spannung und das Freiwerden von Methan an der Kathode können beim Goldplattieren als nutzbringende Ergebnisse in Betracht kommen, wenn zu dem Bade Schwefelkohlenstoff hinzugesetzt wird.

Die übrigen Beispiele der sekundären Reaktionen schliessen viele sehr wichtige chemische Prozesse ein. Das Kation kann auf den Solventen oder auf das zu elektrolysierende Salz einwirken; es kann im Bade lösliche oder unlösliche Verbindungen erzeugen. Da die allgemeine Wirkung reduzierend ist, so werden oft niedere Salze gebildet.

Wenn man z. B. Kupferchlorür CuCl elektrolysiert, kann das an der Anode freiwerdende Chlor sich mit dem Bade vereinigen und $CuCl_2$ bilden, und zwar so schnell, dass entweichendes Chlor fast nicht wahrnehmbar ist; das Kupferkation kann aber nicht auf CuCl einwirken, weil dieses die Verbindung des Kupfers mit dem geringsten Betrag von Chlor ist, und daher wird der normale Betrag an Kupfer ausgeschieden.

Wenn man andererseits eine Lösung von Kupferchlorid $CuCl_2$ elektrolysiert, sind die Bedingungen die umgekehrten. Die normale Chlormenge wird an der Anode frei, weil $CuCl_2$ zu irgend einer höheren Chlorverbindung nicht perduziert werden kann; an der Kathode jedoch wird das Kupfer grösstenteils, wenn nicht gänzlich das $CuCl_2$ zu CuCl reduzieren, und infolgedessen bleibt nichts davon an der Kathode übrig.

Wenn das Kathion ein leicht oxydierbares Metall ist, so kann es auf das im Elektrolyten vorhandene Wasser einwirken, Wasserstoff frei machen und ein Oxyd bilden, das oft in ein Hydroxyd übergeht, wenn es mit Wasser sich vereinigen kann. Die Alkalimetalle zersetzen Wasser schnell, und ihre Hydrate sind in Wasser löslich. Man erhält auf diese Weise Lösungen ihrer Hydrate oder Aetz-Alkalien. Wenn das Metall schnell zu einem unlöslichen Hydrate oxydiert, wie Magnesium oder Aluminium, wird die Kathode bald mit der weissen Oxydschicht bedeckt, und der Strom wird dadurch bisweilen unterbrochen.

Andere Reaktionen sind die Reduktion von organischen Verbindungen, indem man in ihre Lösungen etwas Natriumsalz bringt und sie dann in einer porösen Zelle elektrolysiert, wobei die Kathode in sie eintaucht. Die Reduktionswirkung ist stark und wird zu demselben Zweck benutzt wie die gewöhnliche Reduktion durch Natrium oder Zinkstaub oder andere reduzierende Reagentien.

B. 2) Ein vortreffliches Beispiel dieser Wirkung ist das Fällen von Gold an

der Kathode, wenn' eine Lösung, die Kaliumgoldcyanid $K_2Au(CN)_3$ enthält, elektrolysiert wird. **Hittorf** bewies, dass dieses Salz sich folgendermassen zersetzt:

$$K_2Au(CN)_3 = \overset{+}{K} - \overset{-}{Au(CN)_3}.$$

Das Anion spaltet sich in CN-Gas, welches frei wird, und Au CN, das in Lösung geht. An der Kathode wirken die K-Ionen auf das in der Lösung befindliche Goldcyanid, woraus Gold niedergeschlagen wird, und zwar nach folgender Formel:

$$K + KAu(CN)_2 = Au + 2\,KCN.$$

Das Fällen des Goldes ist also eine rein sekundäre Reaktion. Die Wärmeangaben für Berechnungen sind mangelhaft.

Ein anderes Beispiel ist die Elektrolyse von Lösungen von Aluminium-Salzen, wie $Al\,Cl_3$. Die Aluminiumionen zersetzen das Wasser unter Bildung von Aluminiumhydrat. Die Reaktionen sind folgende:

Primär $2\,Al\,Cl_3 = 2\,\overset{+}{Al} - 6\,\overset{-}{Cl}$

Sekundär an der Kathode $2\,Al + 6\,H_2O = Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O + 3\,H_2$.

Die thermischen Reaktionen sind:

| | | |
|---|---|---|
| Absorbiert in der primären | $2\,(Al, Cl_3, 99)$ | $= 475560$ |
| Zersetzung von Wasser | $3\,(H_2, O)$ | $= 207000$ |
| Bildung von Aluminiumhydrat | $(Al_2 . O_6 . H_6$ | $= 388800$ |
| Reine, in der sekundären Aktion freiwerdende Wärme | | 181800 |

Die Zersetzungsspannungen sind daher:

$$\text{Primär } V_d \text{ absorbiert} = \frac{47560}{6 \times 23040} = 3{,}44 \text{ Volt.}$$

$$\text{Sekundär } V_d \text{ freigeworden} = \frac{181800}{6 \times 23040} = 1{,}32 \text{ Volt.}$$

$$\text{Reines } V_d \text{ in der Elektrolyse} = 2{,}12 \text{ Volt.}$$

Diese Reaktion wird bei der Elektrolyse von unreinem Wasser angewendet, nach Zusatz eines Aluminiumsalzes, wodurch das Wasser an der Anode oxydiert und gereinigt wird, und das an der Kathode gefällte Aluminiumhydrat führt die Unreinigkeiten mechanisch fort.

B. 3) Die Bildung von Alkalihydraten ist das beste Beispiel dieser Art sekundärer Reaktionen. Bei der Elektrolyse einer Natriumchloridlösung unter Anwendung nicht angreifbarer Elektroden erfolgt die primäre Zersetzung in Natrium und Chlor; die sekundäre Reaktion ist die Zersetzung des Wassers durch das Natrium.

Wir haben daher:

| | |
|---|---|
| Primäre Zersetzung (Na, Cl, aq.) | = 96510 Cal. = 4,19 Volt. |
| Zersetzung von Wasser | = 69000 |
| Bildung von Aetznatron | = 111810 |
| Reine Wärme der sekundären Reaktion | = 42810 Cal. = 1,86 Volt. |
| Reine Wärme der primären und sekundären | = 53700 Cal. = 2,33 Volt. |

Diese Reaktion bildet die Grundlage mehrerer Prozesse zur Herstellung von Aetznatron aus Salzwasser, indem man zur Aufnahme des erzeugten Aetznatrons eine poröse Zelle verwendet.

Man kann also wohl sagen, dass man zum Verständnis sekundärer Reaktionen einen Einblick in die subtilsten Probleme der Elektrolyse haben muss. Diese Kenntnis kann nur durch ein eingehendes Studium der Chemie, durch eine vollständige Kenntnis mit elektrischen Experimenten, sowohl praktisch wie theoretisch, und durch eine Fähigkeit, zu sehen, zu denken und selbst zu forschen, erlangt werden.

## DIE THÄTIGKEIT DES KAISERLICHEN PATENTAMTS AUF DEM GEBIETE DER ELEKTROCHEMIE WÄHREND DER LETZTEN 10 JAHRE.

**Hüttenwesen, ausgenommen Eisenhüttenwesen** (Klasse 40).

In Klasse 40 sind in den Jahren 1881 bis 1890: 673 Anmeldungen eingereicht worden, in den Jahren 1891 bis 1900: 919. Die Zahl der erteilten Patente beträgt für

die Jahre 1881 bis 1890: 344, für 1891 bis 1900: 408, d. i. auf 100 Anmeldungen 51 und 44.

Das Steigen der Anmeldungen und Erteilungen ist veranlasst durch die Entwicklung der Elektrometallurgie, auf welche fast ein Drittel der erteilten Patente kommt, durch die Fortschritte der Goldgewinnung und der Aluminiumgewinnung, sowie durch das Bestreben, aus sogenannten gemischten Sulfiden, d. i. Gemengen von silberhaltigem Bleiglanz und silberhaltiger Zinkblende, deren Verarbeitung bisher nicht ohne grosse Kosten und Metallverluste ausführbar war, die Metalle mit Vorteil zu gewinnen.

Die angemeldeten elektrometallurgischen Verfahren hatten, nachdem mit der elektrolytischen Kupferfällung schon früher günstige Ergebnisse erzielt worden waren, hauptsächlich die Gewinnung von Aluminium, Gold, Silber, Zink, Nickel und Zinn zum Gegenstand. Besonders trat das Bestreben der Gewinnung von Zink mit Hilfe der Elektrolyse hervor, da bei diesem Metall infolge seiner leichten Oxydierbarkeit und seiner Neigung, sich schwammförmig oder in knospenartigen Gebilden auszuscheiden, die Schwierigkeiten besonders gross sind.

Die erfinderische Thätigkeit auf dem Gebiet der Goldgewinnung war hauptsächlich auf die Vervollkommnung des Cyanidverfahrens, sowie auf die Verbesserung der Gold-Amalgamation gerichtet. Die Amalgamation spielt in Deutschland keine Rolle, trotzdem sind hier zahlreiche Patente nachgesucht und erteilt worden auf die verschiedenartigsten Vorrichtungen, mit denen Gold unter Verwendung von Quecksilber aus Erzen, losen Geröllen und Sanden, auch aus Flussbetten und sogar aus dem Meerwasser gewonnen werden soll. Im Gegensatz zu der seit Jahrhunderten gebräuchlichen Amalgamation ist das Cyanidverfahren ein Kind der neuesten Zeit. Bei diesem Verfahren (Patent 47358 u. a.) wird das Gold, das sich im Zustand feinster Verteilung befinden muss, mit einer sehr verdünnten Lösung von Cyankalium oder Cyannatrium aus den Erzen oder aus den Abgängen der Amalgamation ausgelaugt und durch Zink oder auf elektrolytischem Wege aus der Lösung ausgefällt. Dieses Verfahren wurde von vielen Anmeldern weiter ausgebildet; sie strebten einesteils danach, die Auflösung des Goldes durch oxydierende oder andere Zusätze zu erleichtern, andernteils suchten sie die Fällung des Goldes von den Mängeln zu befreien, die hauptsächlich durch die unvermeidliche starke Verdünnung veranlasst werden. Auch mittelbar hat das Cyanidverfahren die Zahl der Anmeldungen erhöht, indem der ausserordentlich gesteigerte Bedarf an Cyanalkali die Ausarbeitung neuer Darstellungsverfahren veranlasste.

Die wesentlichen Neuerungen in der Gewinnung des Aluminiums, die Verfahren von Cowles, Héroult u. a. stammen aus dem Zeitraum von 1881 bis 1890, so dass die erfinderische Thätigkeit hauptsächlich auf die Verbesserung der bereits eingeführten Verfahren und Vorrichtungen beschränkt blieb. Auch hat man die Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums dadurch zu erhöhen gesucht, dass man Legierungen mit anderen Metallen herstellte, z. B. das Magnalium, eine Aluminium-Magnesium-Legierung (Patente 105502, 113935, 119643 u. a.).

Das Bestreben, die gemischten sulfidischen Erze in zweckmässiger Weise zu verarbeiten, ist durch die Entdeckung der grossartigen Blei-, Silber- und Zinkerz-Lagerstätten von Broken Hill in Australien (Mitte der achtziger Jahre) geweckt und um so lebhafter geworden, als man in den neunziger Jahren nach dem Abbau der leicht verhüttbaren Erze aus den oberen Teilen der Lagerstätten lediglich auf die Verhüttung der sulfidischen Erze angewiesen war.

Eine Neuerung in der Gewinnung des Bleies auf trockenem Wege brachte das Verfahren von Huntington und Heberlein (Patent 95601), bei welchem durch die mit Kalk gerösteten Erze in noch heissem Zustand Luft hindurchgeblasen wird.

| Zu Klasse 40: | Jahr 1891 | 1892 | 1893 | 1894 | 1895 | 1896 | 1897 | 1898 | 1899 | 1900 | Gesamtzahl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Patentanmeldungen | 68 | 82 | 63 | 82 | 105 | 74 | 105 | 136 | 101 | 103 | 919 |
| Patenterteilungen | 41 | 52 | 37 | 43 | 40 | 30 | 36 | 49 | 47 | 33 | 408 |
| Auf 100 Anmeldungen kommen Erteilungen | 60 | 63 | 59 | 52 | 38 | 41 | 34 | 36 | 47 | 32 | 44 |

### Verarbeitung der Chloralkalien
(Klasse 12i 1, z. T.).

Die elektrolytische Zersetzung der Chloralkalien hat in dem Berichtsjahrzehnt noch keinen Abschluss erfahren. Bei dem Beginn dieses Zeitraums fanden nur vereinzelt Versuche statt zur technischen Verwerthung der wissenschaftlich bekannten Thatsachen, dass die Chloralkalien in wässriger Lösung durch den elektrischen Strom zunächst in ihre Bestandteile, Chlor und Alkalimetall, und mit nachfolgender Umsetzung in Chlor, Alkalihydrat und Wasserstoff zerlegt werden können; im Berichtsjahrzehnt ist dann aber eine Fülle von Patenten dazu nachgesucht und erteilt worden. In erster Linie kommt die elektrolytische Darstellung von Aetzkali in Betracht, da aus dem Chlorkalium wegen des höheren Aequivalents des Kaliums erheblich weniger Chlor zu bewältigen ist, als bei dem niedrigen Aequivalent des Natriums bei der elektrolytischen Zersetzung des Kochsalzes der Fall ist.

Der Vorgang bei der Elektrolyse besteht darin, dass zwei Elektroden, z. B. Kohle (Anode) und Eisen (Kathode), die mit den Polen einer Dynamomaschine verbunden sind, in einer Lösung des Halogensalzes (Elektrolyt) hangen. Durch den zwischen den Elektroden übergehenden elektrischen Strom wird das Metallchlorid zersetzt, indem das Alkalimetall an die Kathode, das Chlor an die Anode wandert, wobei ersteres das Wasser zersetzt unter gleichzeitiger Bindung von Hydratwasser, so dass Alkalihydroxyd und frei werdender Wasserstoff entsteht. Für den Grossbetrieb wurden zuerst die Laboratoriumseinrichtungen zum Vorbild genommen, die zur Verhinderung der Wiedervereinigung des Chlors mit dem Alkalihydroxyd oder des Zusammentretens des ersteren mit dem Wasserstoff die beiden Elektroden durch ein Diaphragma trennten, einem Körper von verschiedenem Stoff, der die Wanderung der Ionen durch sich hindurch gestattet, die Elektrizität nicht leitet, ihr aber zugleich wenig Widerstand entgegensetzt, und ausserdem nicht durchlässig für die entwickelten Gase ist, so dass das Chlor aus dem Anodenraum abgeleitet werden kann, während in dem Kathodenraum das Hydroxyd unter gleichzeitigem Entweichen des Wasserstoffs sich ansammelt. Auf elektrolytische Vorrichtungen zur Zersetzung von Chloralkalien mit Benutzung eines Diaphragmas wurde eine ziemlich grosse Anzahl von Patenten erteilt, die sich vornehmlich beziehen auf die Stromzuführung, auf die Stellung der Elektroden, auf die Zuleitung des Elektrolyten, auf die Abführung der Kathodenflussigkeit und der Gase (Patente 60755, 62912, 67754, 69461, 70727, 73964, 75033, 75917, 76047, 78539, 87338, 87676, 89782 u. s. w.). Schwierigkeiten erwuchsen sowohl aus der Natur der Elektroden als auch der Diaphragmen. Die Anoden, die fast ausschliesslich aus Graphitkohle hergestellt wurden, erwiesen sich als wenig widerstandsfähig, vornehmlich, weil die Kohle durch nascierenden Sauerstoff, der entweder bei einer mit der Halogensalzzersetzung gleichzeitig stattfindenden elektrischen Wasserzersetzung oder durch Zersetzung von zunächst gebildetem Hypochlorit entsteht, zu Kohlensäure oxydiert wird; das Suchen nach gut leitenden und dauerhaften Elektroden wird durch eine Reihe von Patenten veranschaulicht (Patente 58278, 65478, 68318, 68748, 71674, 78926, 90032, 92612). Die Diaphragmen setzen dem elektrischen Strom einen gewissen Widerstand entgegen und wurden infolge dessen und durch den Einfluss der gebildeten alkalischen Flüssigkeit durchlöcbert, so dass sie aufhörten zu wirken. Eine Anzahl erteilter Patente betrifft daher Verbesserungsvorschläge fur Diaphragmen, die auf Auswahl besonderer Stoffe und auch auf besonderer Anordnung beruhen (Patente 63116, 64671, 71378, 73688, 78732, 79258, 80454, 82352, 85154, 86101, 88681, 89980, 117050).

Es war nicht möglich, die elektrolytische Zersetzung bis zur vollständigen Umwandlung des gelösten Alkalichlorids zu treiben, vielmehr konnte wegen der sonst in zu bedeutendem Masse stattfindenden Wasserzersetzung unter gleichzeitiger verringerter Leitungsfähigkeit des Elektrolyten nur $^1/_6$ bis $^1/_5$ des angewandten Chloralkaliums in seine Bestandteile zerlegt werden, so dass man genötigt war, eine schwierige Trennung des unzersetzten Halogensalzes von dem Alkalihydroxyd vorzunehmen. Deshalb und wegen der Unvollkommenheiten der Diaphragmen vermieden andere Erfinder die Anwendung der letzteren, indem sie als Kathode ein Metall auswählten, das sich mit dem Alkalimetall verbindet. Durch den auf diese Weise erreichten Fortfall der sekundären Wasserzersetzung wurde die Scheidung des Kathodenraums von dem Anodenraum unnötig, und die entstandene Verbindung des Alkalimetalls mit dem Kathodenmetall konnte ausserhalb der elektrolytischen Zelle zur Gewinnung des ersteren als Hydroxyd und zur Wieder-

gewinnung des letzteren wieder getrennt werden, so dass nur eine beständige Ergänzung des zersetzten Halogensalzes vorzunehmen war. Als passendes Kathodenmetall erwies sich Quecksilber; dieses bildet mit dem Alkalimetall ein Amalgam, das mit Wasser zu Quecksilber, Alkalihydroxyd und Wasserstoff zerlegt wird. Diese Benutzung des Quecksilbers als Kathode war bereits früher bekannt geworden. Die erteilten Patente beziehen sich daher zumeist auf die Anordnung elektrolytischer Zellen mit Quecksilberkathode und auf die Einrichtungen zur Entfernung und Zerlegung des Alkalimetall-Amalgams. Insbesondere ist dabei das Patent 64409 zu erwähnen, welches zuerst die Anwendung von Kathoden schützt, welche aus einer fliessenden oder bewegten Quecksilberschicht gebildet werden, um auf diese Weise den Widerstand, welcher durch das abgeschiedene Wasserstoffgas und die elektromotorische Gegenkraft des abgeschiedenen Metalls erzeugt wird, zu überwinden. Dieser Weg erschien so gangbar, dass er in einer grossen Anzahl Patente weiter ausgebildet wurde (Patente 67851, 70007, 73224, 73304, 77064, 78906, 80212, 80300, 83539, 85360, 86567, 88230, 89902, 90637, 95791, 96020, 100560, 102774 u. s. w.).

Auch bei Anwendung von Quecksilberkathoden blieben störende Hindernisse. Wurden ruhende Quecksilberkathoden angewendet, so veranlasste das auf dem Quecksilber gebildete und auf seiner Oberfläche schwimmende Amalgam Störungen in der Stromleitung; auch verhinderte es das unter ihm liegende Quecksilber, sich mit dem gebildeten Alkalimetall zu amalgamieren. Wurden fliessende Quecksilberkathoden benutzt, so konnte eine volle Ausnutzung des elektrischen Stroms nicht erreicht werden, weil es nicht gelang, die Kathodenoberfläche in ihrer Grösse entsprechend der Anodenoberfläche auszubilden. Zudem erforderte die Beschaffung grösserer Mengen von Quecksilber einen erheblichen Kostenaufwand. Es wurde deshalb von einigen Erfindern versucht, ohne Diaphragma und mit Benutzung der gewöhnlichen Eisenkathode zu elektrolysieren (Patente 57670, 76115, 77349, 81792, 84547, 85818, 107917, 114739).

In ganz anderer Weise, als bisher angegeben, wird nach den Patenten 78001 und 79435 elektrolysiert, indem hier die Chloralkalien nicht in wasserlöslichem, sondern in feuerflüssigem, geschmolzenem Zustand als Elektrolyte verwendet werden. Es wird als Kathode geschmolzenes Blei benutzt, das mit dem Alkalimetall, ähnlich wie Quecksilber, eine Legierung bildet, die ausserhalb der Zelle beliebig zersetzt werden kann. Nach Patent 68335 bestehen die Kathoden aus Eisen oder Nickel, und durch Zusatz von Fluornatrium oder -kalium zu dem geschmolzenen Alkalichlorid soll bei eigenartiger Anordnung der Vorrichtung metallisches Natrium oder Kalium erhalten werden. Die Patente 70371, 73364, 107226, 117358 behandeln die Zersetzung der Alkalibleilegierung, sowie Elektroden für feuerflüssige Elektrolyse. Die dieser entgegenstehenden Schwierigkeiten sind in der Natur der bei der grossen Hitze anzuwendenden Vorrichtung und in grossen Verlusten an elektrischer Energie begründet.

**Elektrotechnik** (Klasse 21).

Das Verhältnis der Patenterteilungen zu der Zahl der Anmeldungen ist in Klasse 21 zurückgegangen. Während in den Jahren 1881 bis 1890 47 Patente auf je 100 Anmeldungen erteilt wurden, beläuft sich diese Ziffer für die Jahre 1891 bis 1900 nur auf 33.

Viele Anzeichen sprechen dafür, dass diese Verschiebung nicht auf eine schärfere Prüfung zurückzuführen ist, sondern dadurch sich erklärt, dass mit der günstigen Entwicklung der Industrie eine steigende Zahl von unberufenen Anmeldern auftaucht, welche, angelockt durch die hervorstechenden Erfolge einzelner Erfinder, den Versuch machen, Patente zu erlangen, ohne Erfindungen gemacht zu haben.

Diese Auffassung findet eine beachtenswerte Beleuchtung, wenn man einzelne, enger abgegrenzte Fachgebiete vergleicht. So haben in der Klasse 21b (galvanische Elemente, Akkumulatoren u. s. w.) innerhalb der Jahre 1898 bis einschl. 1900 nur 27 % aller Anmeldungen zu Patenten geführt, während sich die entsprechende Ziffer für Klasse 21e (elektrische Messgeräte) auf 48 % stellt. Die Erklärung kann ungezwungen in dem Umstand gefunden werden, dass im letzteren Fach hauptsächlich wissenschaftlich gebildete Fachmanner erfinderisch thätig sind, während das erstgenannte Gebiet rohen Versuchen leicht zugänglich ist, daher eine grosse Zahl von Unberufenen anreizt.

Auffallend ist, dass die in Klasse 21e ermittelte Verhältniszahl fast genau mit derjenigen übereinstimmt, die sich in den Klassen 42 und 83 (physikalische Instrumente und Uhren) in grosser Gleichmässigkeit ergiebt. Auch diese Gebiete werden in der Regel nur von Fachleuten im engeren Sinne bearbeitet.

Der ganze Zeitabschnitt von 1880 bis 1900 ist für die Klasse 21 von besonderer Bedeutung, weil er fast die vollständige Entwicklung der modernen Elektrotechnik umfasst. Seit 1880 bildet die Elektrotechnik ein selbständiges Industriegebiet. Das Wort »Elekrotechnik« ist selbst erst um diese Zeit von Werner Siemens erfunden worden. Vorbereitet war diese Entwicklung durch die kurz vorausgegangenen Erfindungen des Fernsprechers, der Glühlampe, der Differentialbogenlampe; rein äusserlich kennzeichnet sich ihr Anfang durch die Ausstellungen in Paris 1881, München 1882, Wien 1883. Ganz entsprechend macht sich in der Zahl der Patentanmeldungen im Jahre 1882 eine sprungweise Zunahme bemerkbar. Während ihre Gesamtzahl in den Jahren 1877 bis 1880 nur 405 und im Jahre 1881 195 betrug, steigt sie 1882 auf 335 und hält sich auf ungefähr der gleichen Höhe bis zum Jahre 1886.

Die Bedeutung dieser Zeit ist auch in Bezug auf den Inhalt der erteilten Patente zu erkennen; denn von allen Patenten, die, aus der Zeit von 1877 bis 1886 stammend, die längste mögliche Lebensdauer von 15 Jahren erreicht haben — ihre Zahl beträgt 27 —, stammen 15 aus den Jahren 1880, 1881, 1882.

Von allen 27 bis zum Ablauf der gesetzlichen Schutzfrist aufrecht erhaltenen Patenten beziehen sich 6 auf Akkumulatoren (aus 1881—1885), Faure, de Khotinsky u. a.

Wie sich der, seit 1896 bemerkbare Aufschwung auf die einzelnen Unterklassen verteilt, geht aus nachstehender, bis 1894 zurückgeführten Zusammenstellung hervor:

| Klasse | | 1894 | 1895 | 1896 | 1897 | 1898 | 1899 | 1900 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 21 b) | Galvanische Elemente, Sammler, Thermoelemete . . . . . . . . | 106 | 153 | 136 | 216 | 242 | 197 | 208 |
| 21 c) | Leitungs- und Installationswesen . | 120 | 124 | 178 | 183 | 267 | 376 | 368 |
| 21 d) | Maschinen, Motoren, Verteilungssysteme . . . . . . . . . . . | 139 | 115 | 136 | 148 | 175 | 195 | 199 |
| 21 e) | Messtechnik . . . . . . . . . . | 45 | 48 | 53 | 91 | 105 | 117 | 149 |
| 21 h) | Wärmeerzeugung . . . . . . . . | — | — | — | — | — | — | 50 |

Das Gebiet der galvanischen Elemente und Akkumulatoren (Klasse 21 b) ist das einzige innerhalb der elektrotechnischen Klasse, das bereits den Höhepunkt in der Zahl der Anmeldungen überschritten hat. Wie bereits erwähnt, ist gerade dieses Feld ein Sammelplatz für zahlreiche Anmeldungen Unberufener; ihren zum Teil übertriebenen Hoffnungen hat die wirtschaftliche Ausbeute der erteilten Patente nur in vereinzelten Fällen entsprochen. Infolge dessen scheint allmählich eine Ernüchterung eingetreten zu sein und es hat nunmehr eine etwas ruhigere Entwicklung Platz gegriffen.

Da das Faure-Patent (19026) jahrelang in Deutschland nicht zur Geltung gebracht worden war, hatte sich neben dem Patent stillschweigend eine nicht unbeträchtliche Industrie entwickelt. Der spätere Besitzwechsel führte zur Anerkennung des Patents, und dieses hat von da an bis zu seinem natürlichen Ablauf die Akkumulatorenindustrie in Deutschland beherrscht.

Bei den in dieser Zeit erteilten Patenten handelte es sich daher nicht um die Grundlage der Sammler, sondern um Verbesserungen der Masseträger (z. B. Patente 54371, 61656, 63433, 74752), um Aenderungen in der Zusammensetzung und Formierung der Masse (Patente 75348, 78865, 80527 u. a.) oder um den äusseren Aufbau, die Gestaltung der Gefässe, Herstellung guter Stromzuführung u. s. w.

Der Wettbewerb zeitigte auch Versuche zur Herstellung von Sammlern nach dem älteren Plantétypus (Patente 66662, 84423, 86237, 86459 u. a.), von denen jedoch keiner zu einem Sammler von der Bedeutung des Fauretypus führte.

Als dann im Jahre 1896 das Faure-Patent durch Zeitablauf seine Gültigkeit verlor, häuften sich die Anmeldungen auf neue oder angeblich neue Zusammenstellungen und Mischungen zur Herstellung wirksamer Massen für elektrische Sammler in auffallender Weise.

Die inzwischen vereinzelt auftretenden Bestrebungen, andere Stoffe als Blei zur Grundlage eines elektrischen Sammlers heranzuziehen, erhielten einen lebhaften Anstoss durch die Einführung elektrischer Strassenbahnen und Wagen; man suchte nach einem Akkumulator, der möglichst leicht sein sollte. Neuerdings ist diese Aufgabe in den Patenten 110210 und 113726 behandelt worden.

Ferner bemühte man sich, die Widerstandsfähigkeit der Sammlerplatten gegen die in den Strassenbahnen auftretenden Erschütterungen zu heben, und kam dabei zum Teil wieder auf die nach Planté aus reinem Blei hergestellten Sammlerplatten zurück, denen durch Bearbeitung mit besonderen Werkzeugen oder durch besondere Giessverfahren auch auf chemischem Wege eine möglichst grosse Oberfläche gegeben wurde.

Ein Teil der Patente, die diese Bestrebungen veranschaulichen, fällt indessen in die Klassen 31 (Giesserei), sowie 48 und 49 (chemische und mechanische Metallbearbeitung).

Wenn auch die Sammler weitaus den grössten Raum einnehmen, so sind doch auch die galvanischen Elemente durch neue Erfindungen verbessert worden. Das Bedürfnis nach einer einfacheren Behandlungsart der für Fernsprecher und häusliche Zeichengebung benötigten Elemente hatte schon frühzeitig zur Erfindung der Trockenelemente Anlass gegeben (Patent 48448). Ihre weitere Ausgestaltung behufs Vereinfachung im Aufbau und Steigerung ihrer Leistungsfähigkeit und Lebensdauer war der Gegenstand vieler Patentanmeldungen (Patente 54251, 60868, 88613, 94673, 99573).

Andere nach Klasse 21b gehörige Aufgaben, wie die Ausgestaltung der Thermosäulen (Patente 59676, 59693) oder die Erzeugung von Elektrizität unmittelbar aus Brennstoffen haben nach kurzen Anläufen eine auffallend spärliche Bearbeitung von Seiten der Erfinder erfahren (Patente 88704, 92327, 106231; 48829, 53868, 57316, 88327).

In deutlicher Weise spiegeln sich in den Patenten die Fortschritte wieder, die in Bezug auf den Aufbau des Ankers der Gleichstrommaschine und in Bezug auf die Verbesserung seiner Wirkungsweise gemacht worden sind. Ankerrückwirkung und Funkenbildung am Kommutator spielen eine sehr grosse Rolle in den Patentanmeldungen. Zur Beseitigung dieser störenden Nebenwirkungen sind teils besondere Wickelungsarten des Ankers, teils Hülfsspulen auf Polschuhen oder Magnetschenkeln, teils besondere Formgebungen der Polschuhe oder Hülfspole verschiedener Art herangezogen worden.

Einen breiten Raum im Gebiet elektrischer Messgeräte nehmen die Elektrizitätszähler ein.

Von Edison wurden zuerst die chemischen Wirkungen des Stromes zur Feststellung der gelieferten Elektrizitätsmengen benutzt, wobei entweder festes Metall niedergeschlagen wurde (Patente 16661, 18671, 20823, 23909, 24331, 47661, 76722, 103390, 105979), oder Gase entwickelt wurden (Patente 17921, 56092, 57090, 70506, 76392, 120812). Diese Art von Zählern wurde jedoch bald verdrängt durch solche, welche auf rein mechanischen Stromwirkungen beruhen. Unter den überaus verschiedenartigen Vorschlägen, die in dieser Richtung hervortraten, haben sich hauptsächlich drei Grundgedanken als bedeutungsvoll erwiesen, die Beeinflussung einer Uhr durch den zu messenden Strom, die Ausbildung eines Elektromotors als Zähler und die Verbindung eines irgendwie angetriebenen Laufwerks mit einem davon unabhängigen Messgerät in der Weise, dass die Angaben des letzteren in bestimmten Zeitabschnitten mechanisch zusammengezählt werden.

Die Eigenschaft des elektrischen Stromes, in Leitungswiderständen einen grossen Teil seiner Energie in Form von Wärme an die Umgebung abzugeben, hat in der Berichtszeit ausgedehnte technische Anwendung gefunden und zu einer grossen Anzahl von Patenten geführt, die die zweckmässige Ausführung dieser Energieumsetzung und Ausnutzung der entstehenden Wärme zum Bearbeiten von Metallen (elektrisches Schweissen und Löten), zum Heizen und Kochen und insbesondere in den elektrischen Oefen für manche, sonst schwer durchführbare Schmelzungen, sowie vor allem zur Darstellung des Calciumcarbids zum Gegenstand haben und die bis zum Jahre 1900 in den Klassen 12, 18, 32, 34, 36, 40, 49 u. a. zu finden sind. Seit 1900 sind alle Patente, soweit sie sich auf die besondere Art der elektrischen Wärmeerzeugung beziehen, in der Klasse 21h vereinigt.

Im Anschluss an Klasse 21 ist die in Klasse 48a behandelte Galvanoplastik und Galvanostegie zu erwähnen. Zu den meist besprochenen Neuerungen auf diesem Gebiet gehört der Vorschlag von Elmore, den elektrolytischen Niederschlag im Bade durch mechanischen Druck zu verdichten (Patente 49312, 59933, 63838, 64421, 67947, 71750, 71811, 71831). Es werden auf diese Weise u. a. nahtlose Kupferrohre von grossen Abmessungen hergestellt, allerdings mit beträchtlichem Zeitaufwand.

| Zu Klasse 21: | Jahr | | | | | | | | | | Gesamtzahl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1891 | 1892 | 1893 | 1894 | 1895 | 1896 | 1897 | 1898 | 1899 | 1900 | |
| Patentanmeldungen | 567 | 563 | 575 | 603 | 666 | 724 | 931 | 1213 | 1410 | 1565 | 8817 |
| Patenterteilungen | 231 | 209 | 229 | 246 | 254 | 211 | 230 | 265 | 439 | 590 | 2904 |
| Auf 100 Anmeldungen kommen Erteilungen | 41 | 37 | 40 | 41 | 38 | 29 | 25 | 22 | 31 | 38 | 33 |

# REFERATE.

**Ueber ein neues System der Entnahme von Gleichstrom aus Wechselstromnetzen.** Franz Jos. Koch. (Elektrot. Zeitschr.) XII. 41.

Die genauere Kenntnis der Wechselströme datiert bekanntlich erst seit einigen Jahren. Während der Gleichstrom bereits in allen seinen Eigenschaften bekannt war, wusste man zuerst mit dem Wechselstrom nichts Rechtes anzufangen. Man hielt ihn lange Zeit für ein unerwünschtes Produkt der Induktion, und man war eifrig bestrebt, den Wechselstrom durch geeignete Kommutierung in einen Gleichstrom umzuwandeln. Dieses Gleichrichten des Wechselstromes erfolgt bekanntlich durch einen synchron rotierenden Stromwender. Dieses Verfahren stösst jedoch auf erhebliche Schwierigkeiten, ausserdem ist es praktisch fast unmöglich, ein präzises Schliessen und Oeffnen des Stromes genau in den Momenten der Spannungsgleichheit zwischen Batterie und Lade-Impuls zu bewirken. Bei Zulassung stärkerer Ströme entstehen am Stromwender erhebliche Lichtbogen, welche die Kontaktteile zerstören und den Nutzeffekt ungünstig beeinflussen.

Das neue Verfahren von F. J. Koch zur Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom ist durch folgende Punkte wesentlich charakterisiert:

Zur Entnahme von Gleichstrom aus einer Wechselstromquelle verwendet der Verfasser einen synchron arbeitenden Unterbrecher, der äusserlich einem für starke Ströme und schnelle Arbeit eingerichteten polarisierten Relais gleicht, das in Fig. 58 schematisch dargestellt ist.

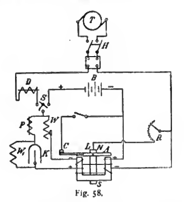
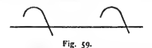
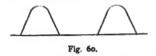


Fig. 58.

Wird dieser polarisierte Unterbrecher mittels eines Wechselstromes üblicher Periodenzahl erregt, so schwingt der Anker A bei geeigneter Gestaltung synchron zur Phase dieses Stromes, und der durch den Kontakt C geleitete Wechselstrom gleicher Phase wird innerhalb einer jeden Periode einmal geschlossen und unterbrochen. An den auftretenden Kontaktfunken kann man erkennen, dass Schliessung und Oeffnung nicht in die Augenblicke des Nullwertes der Wechselstromspannung fallen. Der zeitliche Verlauf des erhaltenen unterbrochenen Stromes kann mittels der Braun'schen Röhre beobachtet werden (s. E. T. Z. 1901, Heft 20). Bei dem so erhaltenen Strom eilt der Unterbrecheranker in seiner Phase der Wechselstromphase nach, wie die Kurven in Fig. 59 zeigen. Dieses Nacheilen ist eine Ursache der Selbstinduktion der Unterbrecherspulen, der Hysteresis des Eisens und der mechanischen Trägheit der Ankermasse.


Fig. 59.

Einen pulsierenden und intermittierenden Gleichstrom erhält man, wenn man in den Erregerweg in Serie mit den Unterbrecherspulen einen Kondensator schaltet; dabei muss dessen Kapazität so gewählt sein, dass sowohl die Selbstinduktion der Spulen unschädlich gemacht wird, als auch der Erregerstrom entsprechend der Hysteresis des Eisens und der mechanischen Trägheit des Ankers in seiner Phase der Hauptstromphase voreilt. Ist dies der Fall, so verschwinden auch die Kontaktfunken, oder der Strom nimmt die in Fig. 60 gezeichnete Kurvenform an. Die Schliessungs- und Oeffnungszeiten liegen genau in den Augenblicken des Nullwertes der Wechselstromspannung.


Fig. 60.

Um diesen Gleichstrom zur Ladung von Akkumulatoren verwenden zu können, wurden die Unterbrecherschenkel mit einer zweiten Bewickelung versehen und diese mit ihren Enden derart an die zu ladende Batterie gelegt, dass die Spannung der Batterie der induzierenden Wirkung des Wechselstromimpulses in Laderichtung entgegenwirkt. Bei geeigneter Dimensionierung dieser sekundären Bewickelung wird erreicht, dass nur der Spannungsüberschuss des Wechselstromnutzimpulses gegenüber der Batterieklemmenspannung kontaktschliessend wirkt, wodurch eine vollkommen automatische Regulierung des Unterbrechers auf Batteriespannung und ein vollkommen funkenloser Kontakt für alle Batteriespannungen erreicht wird. Die Schliessungs- und Oeffnungsmomente liegen genau in den Zeiten der Spannungsgleichheit zwischen Batterie und Wechselstrom. Infolge der zeitraubenden und umständlichen Abstimmung des Kondensators wurde die Kapazität relativ klein bemessen und die dadurch hervorgerufene Stromvoreile im Erregerweg durch eine Spule variabler Selbstinduktion auf das geeignete Mass zurückgeführt. Durch

Verschieben des Eisenkernes dieser Hilfsspule kann der Unterbrecher sofort auf funkenlosen Gang eingestellt werden.

Im Falle, dass die Klemmenspannung sich der Mittelstromspannung nähert, so werden die Schliessungszeiten gegenüber den Oeffnungszeiten sehr kurz, und der Anker führt eine stark hinkende Bewegung aus, die leicht Störungen verursacht. Diese würden dadurch vermieden, dass man vor den ganzen Apparat eine Drosselspule mässigen Potentials schaltet, welche zwar den schwachen Erregerstrom praktisch gar nicht beeinflusst, wohl aber während der Dauer des Kontaktschlusses eine Phasenverschiebung im ganzen Apparat und dadurch eine Verzerrung des Ladestromimpulses in der Richtung der Zeit, eine Ladepulsverlängerung herbeiführt.

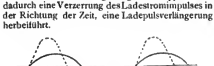


Fig. 61.

Die in Fig. 61 punktiert gezeichneten Kurven stellen die Stromform dar ohne Anwendung der Drossel, die ausgezogenen mit Anwendung der Drossel. Sie zeigen, dass die Oeffnungs- und Schliessungszeiten gleiche Dauer besitzen. Die Drosselspule beeinflusst infolge ihrer Einschaltung vor den Apparat während der Dauer der Schliessungen sowohl den Haupt- wie den Erregerstrom in gleicher Weise.

Die Schaltung des Apparates ist in Fig. 58 schematisch dargestellt. Von der Wechselstromquelle T, welche durch den doppelpoligen Schalter H abgeschaltet werden kann, führt die eine Leitung durch die Hauptstromdrosselspule D nach dem dreikontaktigen Schalter S, mittels dessen sie gleichzeitig an den positiven Pol der zu ladenden Batterie und an die Unterbrecherbewickelung anschliesst. Gleichzeitig legt der Schalter S die sekundäre Schenkelbewickelung des Unterbrechers an die Klemmen der Batterie. Die andere Wechselstromleitung führt durch den Anlasser R zum Ankerlager L, von da durch den Anker A und Unterbrecherkontakt C zum negativen Pol der Batterie.

Die sekundäre Schenkelbewickelung ist mit ihren Enden unter Vorschaltung des Widerstandes W mit der Klemmen der Batterie B verbunden. Der Erregerstromweg zweigt vom Schalter S ab, führt durch den Kondensator K in den ihn überbrückenden Widerstand W, durch die variable Selbstinduktionsspule P zu den Erregerspulen und von da zur Wechselstromquelle zurück.

Ueber die praktische Ausführung des Apparates werden wir unseren Lesern später erschöpfende Angaben geben, sobald uns vom Verfasser nähere Details zugegangen sind.

Die Firma Nostitz & Koch in Chemnitz ist zur Zeit mit der Konstruktion eines Gleichrichters beschäftigt, der ermöglicht, einem Wechselstromtransformator einen niedrig gespannten Gleichstrom bis zu 500 Ampère für elektrochemische Zwecke zu entnehmen. Wir behalten uns vor, über diesen Apparat, der für unseren Leserkreis besonderes Interesse haben dürfte, z. Zt. eingehend zu berichten.

## PATENTBESPRECHUNGEN.

**Elektrischer Flüssigkeitsunterbrecher.** — Gebrüdar Knbstrat in Gottingen. — D. R. P. No. 127452.

In einer durch Ventil zu trennenden Flüssigkeitssäule sind zwei Elektroden, welebe aweckmässig aus Akkumulatorenplatten bestehen, so angeordnet, dass die durch den Strom frei werdenden Gase eine andauernde Bewegung des Ventilkörpers und damit ein andauerndes Oeffnen and Schliessen des Stromes bewirken.

**Verfahren zur Herstellung von Metallniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten.** — Elektro-Metallurgie, G. m. b. H., in Berlin. — D. R. P. No. 127464.

Zur Herstellung von Nickelniederschlägen hat sich nachstehende Zusammensetzung des Bades als zweckmässig erwiesen:

| | |
|---|---|
| Wasser . . . . . . . . . | 30 l |
| Nickelchlorür . . . . . . | 0,4 kg |
| Natriumpyrophosphat . . . . | 7,0 „ |
| Chlorammonium . . . . . | 0,6 „ |
| Natriumkarbonat . . . . . | 0,25 „ |
| Ammoniumkarbonat . . . . | 0,25 „ |

Die Wirkungsweise der einzelnen Stoffe ist die folgende: Das Natriumpyrophosphat bewirkt vornehmlich die Erzeugung einer stets blanken Angriffsfläche der Kontaktsubstanz. Natriumkarbonat und Ammoniumkarbonat stellen die unbedingt erforderliche alkalische Reaktion des Bades her und erzeugen durch ihre Einwirkung auf das Kontaktmetall den lokalen elektrischen Strom; Chlorammonium ist zur Erzeugung einer möglichst guten Leitfähigkeit, also als Leitsalz, angewendet. Die Verhältnisse müssen in ziemlich engen Grenzen eingehalten werden, wie sich durch vielfache Versuche ergeben hat. Es ist dagegen zulässig, die einzelnen Stoffe durch gleichwertige oder ähnlich wirkende Körper zu ersetzen, so dass also die Anwendung von Alkalipyrophosphaten oder Phosphaten, sowie von anderen Alkalikarbonaten oder alkalisch reagierenden Verbindungen gleichfalls zulässig ist.

Bei der Herstellung eines Kobaltbades ist das oben erwähnte Nickelsalz nur durch das entsprechende Kobaltsalz zu ersetzen.

**Verfahren zur Herstellung von Kupfer-, Zink-, Messing-, Bronze-Niederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten.** — Elektro-Metallurgie, G. m. b. H. in Berlin. — D. R. P. No. 128319. (Zusatz zum Patente No. 127464.)

Wie bei dem Verfahren nach dem Hauptpatent ist es auch hier erforderlich, dem Bade eine stark alkalische Reaktion durch Hinzufügung von Aetzalkalien u. dgl.

zu erteilen, um das Kontaktmetall stetig anzugreifen und zu lösen. Zur Verhütung von Metallabschneidung an dem Aluminum- oder Magnesiumkontakt wird hier ein Cyanalkali verwendet, jedoch nur in der gerade zur Reinerhaltung des Kontaktes erforderlichen Menge, wenn nicht sogleich der Metallniederschlag durch Fleckenbildung und Ungleichmässigkeit der Struktur leiden soll. Die Verwendung von Alkaliphosphat oder Pyrophosphat ist bei den Bädern zulässig, jedoch nicht erforderlich.

**Verfahren zur Herstellung von doppelpoligen Gefässelektroden von bedeutenden Grössenverhältnissen.** — Schweizer Akkumulatorenwerke Tribelhorn A.-G. in Olten, Schweiz. — D. R. P. No. 127482.

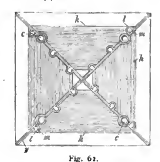



Fig. 62.

Die doppelpoligen Gefässelektroden werden in Teilstücken *k* hergestellt, welche an den zusammenstossenden verstärkten Rändern *v* Federn *m* bezw. Nuten *l* aufweisen. Erst am Verwendungsorte werden die Teilstücke zusammengesetzt und die Fugen sodann durch Vergiessen oder Verlöten oder Verstemmen der Ränder in bekannter Weise abgedichtet. Die Lager *c* dienen zur Aufnahme der die Gefässelektroden von einander isolierenden Körper, z. B. Kugeln.

**Verfahren zur Herstellung der Nickeloxydelektrode bei alkalischen Zinksammlern.** — Titus Ritter von Michalowski in Krakau. — D. R. P. No. 127662. (Zusatz zum Patente No. 112351.)

Das gemäss Patent 112351 zu oxydierende Nickelmetall wird auf Drahtnetze von Nickel aus Lösungen elektrolytisch niedergeschlagen, die ausser Nickel noch Zink, Eisen und ähnliche elektrolytisch abscheidbare Metalle enthalten. Die zusammen mit dem Nickel niedergeschlagenen Metalle werden darauf chemisch oder elektrochemisch entfernt, wobei ein poröses, aber fest zusammenhängendes Nickelgerüst zurückbleibt.

**Verfahren zur Herstellung von Azoxykörpern auf elektrolytischem Wege.** — Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. — D. R. P. No. 127727.

Die elektrolytische Darstellung von Azoxykörpern aus aromatischen Nitrokörpern in wässerig alkalischer Suspension vollzieht sich auch, wenn man die Elektrolyse ohne Diaphragma ausführt, und zwar zweckmässig unter Anwendung einer Kathode von grosser Oberfläche.

**Galvanisches Element, bei welchem die stabförmige Kohlenelektrode am Boden und im Deckel des Elementgefässes festgestellt ist.** — Wilhelm Erny in Halle a. S. — D. R. P. No. 127663.

Der Gefässboden besitzt eine kegelförmige Erhöhung *a*, auf welcher das Ende *b* der Kohlenelektrode aufruht und durch die übergreifende eng anschliessende

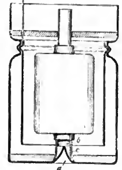



Fig. 63.

Gummihülse *c* festgehalten wird. Durch diese Massregel erreicht man, dass die Kohle im Batteriegefäss nicht hin- und herpendeln kann und zugleich vor Berührung mit dem sich am Boden absetzenden Zinkschlamm geschützt ist.

**Elektrischer, durch Lichtbogenbestrahlung betriebener Ofen in Gestalt einer um ihre Schwingungszapfen drehbaren, geschlossenen Birne.** — Ramon Chavarria-Contardo in Sèvres. — D. R. P. No. 127700.

Die Schwingungszapfen, um welche sich der einer Bessemer Birne ähnliche Ofen dreht, sind hohl ausgebildet, um durch sie hindurch die Elektroden in den Ofen einzuführen. Die Abdichtung erfolgt durch stopfbüchsenartige Abkühlungsmuffen derart, dass die Muffen sowohl das Vorrücken und Zurückziehen der Elektroden wie das Drehen der Zapfen um die Elektroden ermöglichen.

## ALLGEMEINES.

**Eine Schutzkleidung gegen die Gefahren der elektrischen Hochspannung** hat Professor Nikolaus Artemieff, Lehrer der Elektrotechnik an der Universität Kiew und früherer Schüler der Technischen Hochschule zu Berlin, erfunden. Sie ist in Charlottenburg in den Fabrikräumen von Siemens & Halske der denkbar schwersten Probe unterworfen worden und hat sich aufs glänzendste bewährt. Das Prinzip der Schutzkleidung beruht auf der allbekannten Thatsache, dass der elektrische Strom sich stets den besten Leiter wählt und den weniger guten Leiter nicht berührt. Von diesem Gedanken ausgehend, konstruierte Professor Artemieff mit Hilfe seiner Frau aus feinem Messinggewebe einen Anzug, der ihn vom Kopf bis zu den Füssen, ferner auch die Hände und das Gesicht vollständig einschliesst, und begann dann im Laboratorium seine Experimente. Statt sich also, wie bisher üblich war, mit Gummihandschuhen und -Stiefeln möglichst zu isolieren, d. h. sich in einen schlechten Leiter zu hüllen, wählte er zu seiner Schutzumhüllung gerade einen guten Leiter, darauf ver-

trauend, dass der elektrische Strom diesen Leiter annehmen und den schlechten Leiter, den menschlichen Körper, verschmähen werde. Seine Experimente im Kleinen fielen so zu seiner Zufriedenheit und der seines Assistenten aus, dass er beschloss, die Versuche im Grossen anzustellen. Zu dem Zwecke kam er nach Berlin und trat mit Siemens & Halske in Verbindung, in deren Charlottenburger Fabrikanlage die Versuche kürzlich vor einer geladenen Gesellschaft stattfanden. Mit seiner Schutzkleidung angethan, sog Professor Artemieff aus Hochspannungsleitungen von 150000 Volt meterlange Funken und ganze Feuergarben, nahm die beiden Pole dieser Leitung in die Hände und liess den Strom durch sich, d. h. seine Kleidung hindurch gehen. Ferner hielt er einen Strom von 200 Ampère eine ganze Weile, 450 Ampère vorübergehend aus, wobei er nur ein Hitzegefühl an den Händen und unter dem Arme, wo seine Schutzkleidung etwas defekt war, verspürte.

(Kraft u. Licht, Düsseldorf.)

## BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

**Rüdorff, Dr. Fr. Grundriss der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten.** Völlig neu bearbeitet von Dr. Robert Lüpke, Oberlehrer am Dorotheenstädtischen Realgymnasium zu Berlin. Mit 294 Holzschnitten und zwei Tafeln. Zwölfte Auflage. Berlin 1902. Verlag von H. W. Müller. Preis 5 Mk.

Unter allen Lehrbüchern der Chemie hat sich das Rüdorff'sche wohl mit am besten eingeführt, weist es doch so viele Vorzüge auf, wie selten ein anderes Werk. Die neue Auflage ist fast gänzlich neu bearbeitet, doch sind die Prinzipien, die das Werk selbst so viele Jahre hindurch auszeichnen, beibehalten worden. Entsprechend den Fortschritten der Wissenschaft wurden die Grundlehren der Thermochemie, der Elektrochemie und der Photochemie eingefügt. Freilich scheint uns der Verfasser, der ja unsern Lesern durch sein Werk »Elektrochemie auf experimenteller Grundlage« rühmlichst bekannt ist, etwas zu weit gegangen zu sein. Die Ionentheorie steht noch lange nicht so über allen Zweifeln erhaben da, dass man sie den Schülern einfach als Axiom predigen kann. Es gehört schon ein sehr bedeutendes Wissen und ein tiefes Eindringen in die Sache dazu, um speziell auf diesem Gebiete Theorie und Hypothese von einander zu scheiden. Vor einem kritiklosen Auditorium, wie Schüler es vorstellen, sollten nur solche Lehren vorgetragen werden, deren Wahrheit über jeden Zweifel erhaben ist. Im übrigen können wir bestätigen, dass auch die neue Auflage ein wertvolles Werk für den Unterricht darstellt, insbesondere schon deshalb, weil in ihr der Technologie und den naturwissenschaftlichen Grundlehren ein weiter Raum gewährt ist. Das Verzeichnis der Fremdwörter am Schlusse ist ja an und für sich eine verdienstvolle Arbeit, aber sie trägt dem Geiste der modernen Naturwissenschaft und Technik wenig Rechnung; es müsste gerade in den Schulen mit aller Macht darauf hingewirkt werden, dass diesen Disziplinen eine selbständige Stellung gewahrt wird, unabhängig von altphilologischer Pedanterie, die lange genug hemmend auf jeden Fortschritt eingewirkt hat.

**Stark, Dr. Johannes,** Privatdozent der Physik an der Universität Göttingen. **Die Elektrizität in den Gasen.** Mit 144 Abbildungen. Leipzig 1902. Verlag von Johann Ambrosius Barth. Preis 12 Mk., geb. 13 Mk.

Das Werk ist eine verdienstvolle Zusammenstellung der gesamten, über den Gegenstand der Elektrizität in Gasen erschienenen Litteratur. Es ist eine Monographie von grösster Ausführlichkeit, die eine bewunderungswerte Summe von Arbeit in sich schliesst. Für jeden, der auf diesem Gebiete arbeiten oder sich über dasselbe unterrichten will, wird das Werk jeden erdenklichen Aufschluss bieten. In Anbetracht der Wichtigkeit der Arbeit kann man über einige Mängel derselben, so insbesondere darüber, dass manchmal zu weit ausgeholt ist und dass manchmal die Diktion der nötigen Klarheit entbehrt, wohl hinwegsehen, ebenso wie darüber, dass sich bei Berücksichtigung der Literatur, so sorgfältig sie auch vorgenommen ist, doch noch manche Lücken ergeben. Wir zweifeln nicht, dass das Werk infolge seiner Eigenart eine wertvolle Bereicherung der Bibliothek eines jeden Physikers darstellen wird.

## GESCHÄFTLICHES.

**Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Co., Baden (Schweiz).** Auch für diese Gesellschaft hat die rückgängige Konjunktur einen empfindlichen Ertragsrückgang mit sich gebracht. Der Bruttogewinn beläuft sich, wie der »Elektrot. Anz.« mitteilt, einschliesslich der aus dem Vorjahre übernommenen 106408 Fr. auf 2958206 Fr. (im Vorjahre 4150783 Fr.), wovon 2514303 Fr. (i. V. 3258000 Fr.) den Bruttofabrikationsertrag und 186032 Fr. (i. V. 446264 Fr.) den Ertrag an Effekten und Beteiligungen darstellen. Da diese Effekten und Beteiligungen einen Buchwert von 7,69 Mill. Fr. (i. V. 7,50 Mill. Fr.) darstellen, so haben dieselben nur eine Verzinsung von 2,4 pCt. erbracht. Der Bericht weist darauf hin, dass die Dividende der Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Co. in Mannheim von 10 pCt. auf 4 pCt. zurückgegangen ist und dass die Tochtergesellschaft Motor in Baden überhaupt keine Dividende (i. V. 6 pCt.) verteilt. Zu Abschreibungen auf die Anlagekonten wurden 633680 Fr. (i. V. 473240 Fr.) verwandt bei gleichen Sätzen wie im Vorjahr; ausserdem wurden auf Effekten 204679 Fr. (i. V. 154064 Fr.) abgeschrieben, die Generalunkosten sind mit 1116290 Fr. (i. V. 1090541 Fr.) ebenfalls etwas höher als im Vorjahr; überdies waren für Zinsen 91137 Fr. auszugehen, während im Vorjahr eine Zinseinnahme von 118960 Fr. zu verzeichnen war. Der Reingewinn beläuft sich mithin auf 726158 Fr. gegen 2271008 Fr. im Vorjahre. Die Dividende wird mit 5 pCt. (i. V. 16 pCt.) auf das Aktienkapital von 12½ Mill. Fr. beantragt, wobei der Gewinnvortrag von 101158 Fr. sich nur wenig verändert. Eine Reihe grösserer Anlagen wurde seitens der Gesellschaft abgeliefert; noch im Bau oder Fertigstellung befindlich sind die Anlagen in Lyon (zweiter Ausbau), das Elektrizitätswerk Besnan, Mailand (Erweiterung), städtische Centrale Frankfurt a. M. (Erweiterung), Centrale der grossherzoglichen Staatsbahn in Mannheim. Grosse Erfolge habe die Gesellschaft auf dem Gebiete der Dampfturbinen aufzuweisen. Bisher habe sie 17 Dampfturbinen mit den dazu gehörigen Dynamos für zusammen 20120 PS abgeliefert, darunter 5000 PS für die Frankfurter städtische Centrale, 8000 PS für Mailand etc. Rechnerisch habe aber die Fabrikation der Dampfturbinen das diesmalige Resultat zunächst nachteilig beeinflusst, indem darin ein positiven Erträgnis dieser Abteilung noch nicht enthalten ist, während

alle Unkosten and Abschreibungen die Rechnung voll belasteten. Die Bilanz weist an Zugängen auf: Grundstückkonto 173 328 Fr., Gebäude 361 789 Fr., Arbeitsmaschinen 465 523 Fr., Werkzeuge 277 985 Fr. etc. Danach figurieren nunmehr Grundstücke mit 1,08 Mill. Fr., Gebäude 2,14 Mill. Fr., Arbeitsmaschinen 1,63 Mill. Fr., Werkzeuge 0,28 Mill. Fr. Materialien sind mit 2,11 Mill. Fr. und halbfertige Maschinen und Anlagen mit 1,97 Mill. Fr. bewertet, Effekten und Beteiligungen stehen, wie bereits erwähnt, mit 7,69 Mill. Fr. zu Buch. Der Posten setzt sich zusammen aus Besitz an Aktien der Mannheimer Brown, Boveri-Gesellschaft, der Gesellschaft Motor und der Beteiligung an der neu gebildeten Brown, Boveri-Gesellschaft in Christiania. In Bankguthaben waren bei Schluss des Geschäftsjahres 2,55 Mill. Fr. (i. V. 4,50 Mill. Fr.) vorhanden, und bei Debitoren standen 6,88 Mill. Fr. (i. V. 6,79 Mill. Fr.) aus, während sich die Verpflichtungen auf 8,36 Mill. Fr. (im Vorjahre 7,97 Mill. Fr.) beliefen, abgesehen von der 1,50 Mill. Fr. betragenden Anleihe. Die Reserve enthält 3,81 Mill. Fr. bei 12½ Mill Fr. Aktienkapital.

**Brown, Boveri & Co. Aktiengesellschaft, Mannheim.** Der Bericht dieses Unternehmens bezeichnet den Umsatz wieder als befriedigend. Das Fabrikationskonto brachte 618 517 Mk. (im Vorjahre 792 413 Mk.), das Provisionskonto 90 146 Mk. (5 916 Mk.), wozu 5 387 Mk. (i. V. O) Zinsen kommen. Dagegen stiegen die Generalunkosten von vorjährigen 274 317 Mk. auf 398695 Mk., die Ausgaben für Reparaturen von 16 307 Mk. auf 24 042 Mk., Abschreibungen (wieder 5 pCt. auf Gebäude, 10 pCt. auf Geleise und Arbeitsmaschinen, 20 pCt. auf Handlungsmobilien und Fabrikinstallation, 25 pCt. auf Fabrikmobilien, 40 pCt. auf Werkzeuge und 50 pCt. auf Modelle) erfordern insgesamt 166 040 Mk. (163 674 Mk.), wonach 125 273 Mk. Reingewinn bleiben gegen allerdings vorjährige 340792 Mk., aber dies ohne den Vortrag von 23 692 Mk. (i. V. O). Verwendet werden für die Reserve 7 500 Mk. (17 100 Mk.), für die Verteilung von 4 pCt. (i. V. 10 pCt.) Dividende auf 3 Mill. Mk. eingezahltes Aktienkapital (50 pCt. auf 6 Mill. Mk.), insgesamt 120 000 Mk. (300 000 Mk.), wonach 21 465 Mk. (23 692 Mk.) Vortrag bleiben. Zu der Bilanz ist zu bemerken, dass das Unternehmen sich an der neugegründeten »Turbinia, Deutsche Parsons Marine Aktiengesellschaft in Berlin« beteiligt hat. Von den 1 Mill. Mk. Stammaktien hat es 400 000 Mk. übernommen, die 2 Mill. Mk. Prioritätsaktien dagegen ganz, beides zunächst mit 25 pCt., einbezahlt und daher mit 600 000 Mk. verbucht. Die neue Gesellschaft bezweckt, die Dampfturbine System Parsons auch in Deutschland für den Schiffsbetrieb einzuführen, und übernahm daher die ausschliessliche Licenz auf die betreffenden deutschen Patente. Danach steht das Beteiligungskonto mit 625 000 Mk. zu Buch. Weiter verzeichnet die Bilanz u. a.: 1,03 Mill. Mk. Grundstücke und Gebäude, 0,56 Mill. Mk. Arbeitsmaschinen und Werkzeuge, 811 038 Mk. (524 691 Mk.) halbfertige Maschinen, Apparate und Installationen und 949 542 Mk. (1 019 899 M.) Materialien, 10 591 Mk. in Bar und 292 487 Mk. (640 557 Mk.) bei Debitoren, wogegen, abgesehen von dem Gewinn, Kreditoren von 359 759 Mk. auf 921 973 Mk. gewachsen sind. Zu der Vermehrung der Halb- und Ganzfabrikate um etwa 300 000 Mk. bemerkt der Bericht, dass es sich dabei grösstenteils um noch nicht abgerechnete, aber fest bestellte Anlagen handelt, während der Bestand an Vorratsmaschinen unverändert geblieben sei. Die Kreditoren seien bis auf einen geringen Betrag Guthaben des Stammhauses in Baden. Bankkredit habe man auch diesmal nicht beansprucht. Die Reserve enthält 317 100 Mk.

**Die Firma Gebrüder Merz, Frankfurt a. M.-Bockenheim** sendet uns ihren Katalog über Arbeiter-Schutz-Apparate, der eine reiche Auswahl der verschiedenartigsten Schutzbrillen, Kopfschutzmasken, Staubhelme, Kopfhelme u. s. w. enthält, deren Anwendung sich in manchen Branchen der elektrotechnischen Industrie ganz besonders empfehlen dürfte. Wir empfehlen das Studium dieses Kataloges unseren Lesern auf das Angelegentlichste.

Die **Chancen der elektrotechnischen Industrie in Oesterreich** werden in einer Abhandlung der „Volkswirtschaftl. Wochenschrift" als günstig geschildert. Die meisten Vorteile werde der Bau der Wasserstrassen bieten. Es sei bei dem heutigen Stande der technischen Entwickelung kein Zweifel, dass sowohl für die Traktion der Kähne, als auch für die Ueberwindung der Höhenunterschiede elektrische Kraft zur Anwendung kommen wird, gleichgültig, ob man sich für das Schleusensystem oder das System der schiefen Ebene entschliesst. Hier winkt aber der elektrotechnischen Industrie ein grosses Feld jahrelanger Bethätigung, und so ziemlich alle Gesellschaften rüsten sich schon jetzt, um einen entsprechenden Anteil an diesen Arbeiten zu erlangen. Am weitesten vorn steht die Firma Siemens & Halske. Diese Gesellschaft hat sich mit einer Gruppe Prager Maschinenfabriken liiert, an deren Spitze die Maschinenfabrik Danek steht. Das Projekt basiert auf der einschienigen Lokomotive für die Traktion und der schiefen Ebene zur Ueberwindung der Höhenunterschiede. Die Grundzüge dieses Projektes sind schon bei dem von der Firma Siemens & Halske ausgeführten Teltower Kanal in Anwendung gebracht. Die Oesterreichische Union-Elektrizitäts-Gesellschaft ist mit einer Gruppe mährischer und niederösterreichischer Maschinenfabriken in Verbindung getreten; hier steht die Brünner Maschinenfabrik an der Spitze. Die Vereinigte Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft soll ebenfalls ein selbständiges Projekt einreichen, und zwar in Verbindung mit einem Konsortium Wiener Maschinenfabriken. Auch die Oesterreichischen Schuckert-Werke haben die Absicht, den Bau der Wasserstrassen zu konkurrieren. Der Gedanke liegt nun nahe, ob nicht diese Gesellschaften zumindest in der Frage der Wasserstrassen sich zu einem gemeinsamen Vorgehen vereinigen werden oder wollen.

## PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

### Patent-Anmeldungen.

Kl. 21f. St. 7218. Verfahren zur Bestimmung des Gasdruckes in Glühlampen. Dr. Johannes Stark, Göttingen.

Kl. 12o. C. 9853. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkoholen bezw. Aldehyden oder Ketonen aus Salzen von Carbonsäuren. Dr. Martin Moest, Hochst a. M., kl. Brüningstr. 1a.

Kl. 21f. S. 16082. Rauchfilter für Bogenlampen mit rauchbildenden Elektroden. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21b. A. 8213. Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse von Sammlerelektroden. D. F. W. Schmidt-Altwegg, Frankfurt a. M., Niddastr. 90

Kl. 21b. B. 31147. Galvanisches Doppelelement. Hermann Bley, Ilmenau i. Th.

Erteilungen.

Kl. 12i. 134975. Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Brom aus bromhaltigen Endlaugen. Dr. F. Mehns, Königslutter.

Kl. 21c. 135162. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Widerstandskörpern aus Kohlenstoff und einer keramischen Grundmasse mit aufgebrannten metallischen Kontakten. D. Szanku und Ganz & Comp., Eisengiesserei und Maschinenfabriks-Akt.-Ges., Budapest.

Kl. 21c. 135163. Schmelzsicherung. Dr. Paul Meyer, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21f. 135010. Verfahren zur Herstellung elektrischer Lampen mit eingeschlossenem, dampf- oder gasförmigem, leuchtendem Leiter. P. C. Hewitt, New-York.

Kl. 21f. 135013. Verfahren zur Verminderung der Anlassspannung elektrischer Lampen mit leuchtendem, gas- oder dampfförmigem Leiter. Peter Cooper Hewitt, New-York.

Kl. 21f. 135166. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Glüh-, Heiz- und Widerstandskörpern aus Leitern zweiter Klasse. Wilhelm Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 21h. 135361. Verfahren zur Herstellung elektrischer Heizkörper. Adolf Vogt, London.

Kl. 12i. 135615. Verfahren zur Darstellung von gepresstem Sauerstoff- und Wasserstoffgas durch Elektrolyse von Wasser. C. Westphal, Steglitz b. Berlin.

Kl. 21f. 135632. Verfahren zur Herstellung höchst hitzebeständiger Kohlekörper oder Kohle enthaltender Körper. Wilhelm Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 21f. 135759. Verfahren zur Herstellung einer Masse für elektrische Glühfäden für Vacuumlampen. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21b. 136152. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. Friedrich Wilhelm Bühne, Freiburg in Br.

Kl. 21c. 136094. Durch Lichteinwirkung mittels lichtempfindlicher Zelle und Relais in Thätigkeit gesetztes elektromagnetisches Abschlussorgan für Gas oder elektrischen Strom. Emil Kiehert, Eckertstrasse 11 und Ernst Ruhmer, Friedrichstr. 248, Berlin.

Gebrauchsmuster.

Kl. 12i. 181869. Apparat zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren, mit auf dem Pyritofen direkt aufgebautem Kontaktraum und besonderer regulierbarer Zuleitung der Reaktionsgase. Carl Daub, Antwerpen.

Kl. 12g. 181819. Vacuumexsiccator mit elektrischer Heizung. F. & M. Lautenschläger, Berlin.

Kl. 12i. 182027. Vorrichtung zum Ozonisieren von Gasen, bei der die einzelnen Batterien in einer Ebene und an einem gemeinsamen Gestell angeordnet sind, dessen Tragsäulen zur Aufnahme der Hochspannungsleitungen hohl ausgebildet sind. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 12i. 182136. Carbidschmelzofen, bei welchem der als Elektrode ausgebildete Schmelzraum sich konisch nach unten erweitert, während die gegenpolige Elektrode bei Einleitung des Schmelzprozesses von oben her in dem Konus bewegt wird. Christian Diesler, Koblenz, Wöllersgasse 8.

Kl. 21g. 181756. Quecksilber-Unterbrecher für Funkeninduktoren, mit Stromunterbrechung im luftleeren Raum durch Druck seitens eines Elektromagnetankers auf eine Membran der Quecksilberbirne Torricelli'scher Röhren. M. Spuhr, Gera, Reuss.

Kl. 21g. 182070. Vorrichtung zur Feststellung der Durchdringungskraft von Röntgen- oder X-Strahlen, bestehend aus einer gleichmässig starken Metallplatte und einer anderen daran anliegenden aus anderem Material, welche stufenweise verdickt und mit Bestimmungszeichen versehen ist. Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen.

Kl. 21b. 181904. Thermoelement, dessen Strom erzeugende Teile zum Zweck der Selbstkühlung aus Drahtgewebe gebildet sind. Franz Dallmeyer, Stuttgart, Kriegsbergerstr. 80.

Kl. 21b. 182064. Elektrodenhalter für Elemente, aus zwei mit Ansätzen versehenen Platten aus Isoliermaterial, die durch geeignete Einkerbungen kreuzförmig ineinander geschoben werden können. Wilhelm Wildt, Berlin, Chausseestr. 2E.

Kl. 21f. 182568. Bogenlampe mit übereinanderstehenden metallhaltigen Elektroden, von welchen die negative Elektrode oberhalb der positiven angeordnet ist. Robert Hopfelt, Berlin, Ansbacherstr. 33.

Kl. 21f. 182569. Bogenlampe mit übereinanderstehenden metallhaltigen Elektroden, bei welcher die negative Elektrode oberhalb der positiven angeordnet und die erstere dicht über dem Flammenbogen von einem aus Kohle oder Karborundum bestehenden Reflektor umschlossen ist. Robert Hopfelt, Berlin, Ansbacherstrasse 33.

Kl. 21h. 182489. Elektrischer Heizkörper, bestehend im emaillierten Pflanzenfaserstoffgewebe. Ernst Kries, Friedrichroda in Th.

## BRIEFKASTEN.

### Ueber die Verwendung der Fuchs'schen Mess-Methode in der Akkumulatorentechnik.

In einem Vortrag des Herrn Dr. Liebenow (Zeitschrift für Elektrochemie, 21. August 1902, Seite 617) findet sich eine persönliche Bemerkung, welche ich auf Wunsch von befreundeter Seite richtig stellen will. — In meiner Eigenschaft als Leiter der Akkumulatorenfabrik in Oerlikon, welche vor zehn Jahren von der Akkumulatorenfabrik Aktien-Gesellschaft Hagen i. W.-Berlin käuflich erworben wurde, soll ich damals so vieles aus dem Laboratorium der Hagener Fabrik gelernt und veröffentlicht haben. — Ob sich die Anwendung einer Hilfselektrode (nach Fuchs) besonders vom Laboratorium in Hagen aus verbreitet habe, wird wohl noch mancherorts bezweifelt werden. Die Frage aber, ob ich von der Akkumulatoren-Fabrik A.-G. Berlin oder diese von mir mehr gelernt habe, kann ich offen lassen und diesbezüglich auf mein »Handbuch der elektrischen Akkumulatoren, Enke, Stuttgart« verweisen. Dass die Akkumulatorenfabrik A.-G. Berlin mit letzterem nicht zufrieden ist, begreife ich, ebenso das Bemühen des Herrn Liebenow, meine Person herunterzusetzen. »Wess Brot ich ess, dess Lied ich sing.« Auch ist nach einer Ankündigung des Verlags W. Knapp in Halle ein Werk über Akkumulatoren aus der Feder des Herrn Liebenow zu erwarten. Die Methode, sich durch das Heruntersetzen anderer ein Ansehen zu verschaffen, macht offenbar Schule.

Erstaunt bin ich, dass die »Zeitschrift für Elektrochemie«, die doch den Anspruch auf reine Wissenschaftlichkeit erhebt, sich zu solch plumpem Angriff hergiebt. Bietet sich diesem Organ wirklich so wenig an bemerkenswerten, neuen Arbeiten auf praktischem Gebiet dar, dass dasselbe seine Spalten mit derartigen »Ollen Kamellen« füllen muss? — Der Akkumulatoren-Fabrik A.-G. Berlin aber gebe ich den Rat, wenn es sich um das Herausstreichen deren Fabrikate handelt, dies in mehr objektiver Weise besorgen zu lassen, da jene Art der Reklame keinen günstigen Eindruck machen kann.

Im September 1902. Paul Schoop.

### Druckfehlerberichtigung.

In Heft 5, Seite 102, Spalte 2, Zeile 11 von oben hat sich ein Druckfehler eingeschlichen. Anstatt »plastisches« soll es heissen: »klastisches«.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

# Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.



**IX. Jahrgang. Heft 8. November 1902.**



## ÜBER DIE BEURTEILUNG VERZINKTER EISENWAREN.

Von *Carl Richter.*

Seit Cowper Coles die galvanische Verzinkung des Eisens im Grossen durchführte und ihm der Verfasser sowie Dr. Hans Alexander folgten, ist bereits ein Dezennium verflossen, ohne dass es der elektrolytischen Methode gelungen wäre, die Heissverzinkung mit ihren bekannten Nachteilen zu verdrängen. Es dürfte daher von Interesse sein, die Umstände zu betrachten, welche, wenn ich so sagen darf, die Verzögerung des Fortschrittes bewirkten und die Anwendung der neuen Methode nicht gleichen Schritt halten liessen mit dem Interesse, welches derselben entgegen gebracht wurde.

Neben manchem Bekannten werden sich aus dieser Betrachtung gewisse Gesichtspunkte ergeben, welche vornehmlich eine bessere Würdigung verdienen, wo es sich um einen einwandfreien Vergleich der Produkte handelt, die einerseits durch das schmelzflüssige Verfahren, andererseits durch die Elektrolyse erhalten worden sind und deren Beachtung namentlich der Elektroplattierung auf jenen Gebieten zu statten kommen dürfte, die ihr naturgemäss früher oder später zufallen müssen, sofern sie nicht von ihr bereits beherrscht werden.

Ich möchte nämlich gleich hier erwähnen, dass ich die Ansicht, dass es sich bei dem Wettbewerb der beiden Verfahren um eine vollständige Verdrängung des älteren handelt, nicht teile, sondern überzeugt bin, dass man bei der Verzinkung des Eisens zu unterscheiden haben wird: Objekte, die besser der Heissverzinkung vorbehalten bleiben, solche, wo beide Verfahren in Konkurrenz treten, und Waren, die sich nur auf elektrolytischem Wege rationell behandeln lassen. Es ist diese Unterscheidung nötig, damit nicht dort Vergleiche angestellt werden, wo durch die Umstände die Wahl bereits von vornherein gegeben ist.

Für die Beurteilung der Konkurrenzfähigkeit der galvanischen Zinkplattierung mit jener auf schmelzflüssigem Wege kommen vor allem die Güte der Produkte und deren Herstellungskosten in Betracht. In beiderlei Hinsicht liegen für einen einwandsfreien Vergleich noch wenige Daten vor, bezw. sind dieselben noch nicht so allgemein bekannt, wie es erwünscht wäre.

Die Prüfverfahren für elektroplattierte Waren sind im allgemeinen noch wenig durchgebildet und es kann daher nicht überraschen, dass auch die Resultate, welche in den Attesten der Versuchsanstalten, über verzinkte Waren niedergelegt sind, keine befriedigenden Anhaltspunkte für die Beurteilung derselben bieten konnten. Die Untersuchungen waren vorwiegend empirischer

Natur und unter diesen leider auch solche, denen man den Vorwurf eines Mangels an Schärfe nicht ersparen kann. Wenn beispielsweise ein verzinkter Gegenstand vier Wochen der Luft eines chemischen Laboratoriums ausgesetzt und dann konstatiert wird, dass er rostfrei geblieben ist, so dürfte dies wohl kaum eine Basis für die Beurteilung der Verzinkung bilden können; denn abgesehen davon, dass die Beschaffenheit einer solchen Luft sehr verschieden sein kann, giebt es Anstrichmittel, welche dieser Probe sehr wohl Stand halten würden.

Bei diesem Mangel an überzeugenden Beweisen ist es erklärlich, dass sich die Konsumenten verzinkter Eisenwaren veranlasst sahen, Proben nach eigenem Gutdünken anzustellen. Die Produkte wurden der Atmosphäre ausgesetzt, in Erde gegraben, in verschiedene Flüssigkeiten getaucht, deformiert etc. Die Prüfzeit variierte von mehreren Tagen bis zu mehreren Jahren, wobei die Einflüsse durchaus nicht konstant blieben und das Ergebnis sehr häufig von unbekannten Zufälligkeiten abhing. Parallelproben über galvanisch verzinkte und heiss verzinkte Gegenstände wurden selten angestellt.

Bezüglich der Kosten des elektrolytischen Verfahrens ist es begreiflich, dass sich letzteres vorerst bis zu einer gewissen Stufe im Grossbetrieb entwickeln und stabilisieren musste, bevor an eine massgebende Kalkulation gedacht werden konnte. Dies alles hatte zur Folge, dass sich die Ansichten über den vergleichsweisen Wert des elektrolytischen und schmelzflüssigen Verfahrens teilten und dass namentlich jene Fabriken, welche bereits die Einrichtung für Heissverzinkung besassen, die Einführung der Elektroplattierung mindestens nicht für dringend erachteten. Durch die Fortschritte, welche das galvanische Verfahren hinsichtlich der Güte der Produkte und der Verbilligung der Herstellung gemacht hat, haben sich jedoch in den letzten Jahren diese Verhältnisse geändert und es sind galvanische Anlagen mit vielen Hunderttausenden Ampère errichtet worden, welche den Beweis für die Konkurrenzfähigkeit der neuen Methode erbracht haben*).

Immerhin werden aber jene Momente, welche für einen Vergleich, bezw. für eine Prüfung der Produkte beider Methoden in Frage kommen, stets ein allgemeines Interesse bieten und behalten einerseits für jene, welche sich selbst von der Güte der Verzinkung überzeugen wollen, andererseits für die Zinkplattierer selbst, welchen durch geeignete Prüfverfahren die Mittel an die Hand gegeben werden, ihre Produkte zu beurteilen, mit anderen zu vergleichen und wo möglich deren Fehler zu beheben.

*) Der Verfasser ist bereit, Interessenten in Oesterreich-Ungarn leistungsfähige Firmen für die Einführung der galvanischen Verzinkung zu empfehlen.

Diese Momente liegen naturgemäss in den Eigenschaften der Plattierungen und die Aufgabe, um deren Lösung es sich handeln würde, besteht darin, diese Eigenschaften entsprechend auseinanderzuhalten, zu definieren und wo möglich in rationeller Weise zu messen. Wir können dieselben für den vorliegenden Zweck passend in folgende 5 Gruppen bringen, u. z.:

I. Die geometrischen und optischen Eigenschaften des Metallüberzuges:

1. Form,
2. Farbe,
3. Glanz.

II. Die mechanischen Eigenschaften desselben mit und ohne Beziehung auf die Unterlage:

4. Härte,
5. Kontinuität,
6. Dehnbarkeit,
7. Festigkeit,
8. Haftbarkeit.

III. Die chemischen und elektrochemischen Eigenschaften der Plattierung mit und ohne Beziehung auf die Unterlage:

9. Chemische Zusammensetzung,
10. Widerstandskraft,
11. Schutzkraft.

IV. Die thermischen Eigenschaften:

12. Schwindmass und Wärmeausdehnung.

V. Die veränderten Eigenschaften des Grundmetalls.

13. Veränderungen des Grundmetalls.

Von diesen Eigenschaften werden manche grössere, andere geringere Bedeutung haben, alle aber werden von der Oberflächenbeschaffenheit des Grundmetalls, von der Natur des plattierten Metalls, von der Herstellungsmethode und etwaigen nachträglichen Behandlungen abhängen. Sowohl eine Prüfung als ein Vergleich der verschiedenen verzinkten Produkte wird aber stets an dieselben anknüpfen müssen, und deshalb sollen diese in Nachstehendem eingehender behandelt werden.

### 1. Die Form.

Hier sind zu unterscheiden:

die nachahmende Form,
die Oberflächenform und
die innere Form (Struktur oder Textur).

Unter nachahmender Form verstehen wir die äussere Gestalt des Ueberzuges, soweit diese ausschliesslich durch die Konfiguration der Oberfläche des Grundmetalls bedingt ist; unter Oberflächenform jene Oberflächenbildungen, deren Entstehung zwar mit der Oberflächenbeschaffenheit des Grundmetalls im Zusammenhang stehen kann, jedoch nicht ausschliesslich durch dieselbe bedingt ist. Unter innerer Form endlich sei das Gefüge der Metalldecke verstanden.

Die nachahmende Form ist vollkommen, wenn der Metallüberzug an allen Stellen gleiche Dicke besitzt; die Oberflächenform dann, wenn im kontinuierlichen Verlauf der Oberfläche keine lokalen Erhöhungen oder Vertiefungen vorkommen, mit Ausnahme solcher, welche bereits die Oberfläche des Grundmetalls aufweist. Als vollkommenste innere Form können wir jene betrachten, bei welcher der Metallüberzug homogen ist. In allen 3 Formen ergeben sich für die betrachteten zwei Plattierungsverfahren Unterschiede, welche bald als Vorzüge, bald als Nachteile aufgefasst werden müssen. Dieselben zeigen sich vor allem an ein- und ausspringenden Flächen- und Körperwinkeln, also praktisch an mehr oder weniger scharfen erhabenen und vertieften Kanten, Ecken und Spitzen, unter Umständen an Erhabenheiten, Vertiefungen oder Höhlungen im allgemeinen.

Das geschmolzene Zink setzt sich mit Vorliebe in Vertiefungen fest und füllt kleinere Höhlungen und Löcher aus; es erzeugt an den vertieften Stellen einen Ueberzug von grösserer Dicke, was bei rauhen Gegenständen zu einem erheblichen Zinkaufwand führen kann. Im übrigen kann diese Eigenschaft sowohl erwünscht als unerwünscht sein. Ersteres trifft dann zu, wenn die Eisenoberfläche mit einer grossen Zahl von Herstellungsfehlern behaftet ist, welche durch das geschmolzene Zink ausgeglichen oder verdeckt werden sollen, oder wenn durch die Plattierung gewissen Verbindungsstellen (Knoten der Drahtgewebe etc.) ein gefälligeres Ansehen gegeben und ausserdem eine Art Verlötung erzielt werden soll. Unerwünscht dagegen ist die Ausfullung von Vertiefungen dort, wo die Form der Oberfläche erhalten bleiben soll, wie z. B. bei Schraubengewinden, Ketten, feinmaschigen Drahtgeweben, gelochten Blechen, Ornamenten mit feineren Details etc.

Erfolgt die Ablagerung des Zinks durch Elektrolyse, so treten nahezu die entgegengesetzten Erscheinungen auf.

Die vorstehenden Teile erhalten einen dickeren, die zurücktretenden einen dünneren Niederschlag, der in scharf einspringenden, tiefen Winkeln schliesslich seine regulinische Beschaffenheit verliert. Der Unvollkommenheit der nachahmenden Form wird in der Heissverzinkung durch Entfernung des Zinküberschusses mittelst Durchwalzen, Abstreifen, Abbürsten, Ab- und Durchblasen entgegenwirkt. Auch die Elektrolyse besitzt Mittel, diese Schwierigkeiten zu beseitigen, welche wesentlich auf zwei Hauptgrundsätzen beruhen, nämlich: Herstellung gleicher Stromdichte an allen Elementen der Warenoberfläche und gleiche, normale Zusammensetzung des Elektrolyten an allen diesen Stellen. Es würde zu weit führen, hier auf diese Verhältnisse näher einzugehen. Hier sollte nur gezeigt werden, dass schon durch die Form der Oberfläche der zu verzinkenden Gegenstände eine gewisse Auswahl der Methode geboten sein kann, wobei jedoch von einer scharfen Begrenzung der Gebiete, auf denen sich die besonderen Vorzüge des einen oder des anderen Verfahrens geltend machen, nicht die Rede sein kann, weil die fortschreitende Technik beiderseits die obwaltenden Hindernisse zu überwinden trachtet.

Die Untersuchungen, welche sich auf die in Rede stehende Eigenschaft beziehen, haben sich ausschliesslich auf die Ermittelung der Dicke oder Stärke der Zinkplattierung zu beschranken. Weil diese Dicke im allgemeinen ungleich ist, wird man zwischen einer Durchschnittsdicke und einer lokalen Dicke zu unterscheiden haben. Erstere ergiebt sich durch Division der ganzen verzinkten Oberfläche in das Gesamtvolumen des Zinküberzuges; letztere durch Division des betrachteten Teils jener Oberfläche in das denselben bedeckende Zinkvolumen. Es ist also allgemein

$$\delta = \frac{V}{O}$$

Die Bestimmung der Oberfläche geschieht bei regelmässigen Formen durch Messen und Berechnen. Für unregelmässige Flächen ist dieses Verfahren nicht anwendbar. Man überzieht dann einerseits die zu bestimmende Fläche, andererseits eine regelmässige Probefläche von gleicher Oberflächenbeschaffenheit und den Inhalt womöglichst gleichmässig mit einer wägbaren, schweren Substanz, die entweder als feines Pulver in einem Klebestoff verteilt werden kann, aus dem sie sich nach Lösung des letzteren wägbar abscheiden lässt, oder welche die Lösung eines chemisch fullbaren Körpers bildet. Ist dann $\gamma$ das Gewicht jener Substanz auf der regelmässigen

Probefläche und G das Gewicht derselben auf der zu bestimmenden Fläche, so ist die Oberfläche der letzteren

$$O = \frac{Gw}{\gamma}$$

Das Zinkvolumen wird aus dem Gewicht und dem spezifischen Gewicht des Zinks bestimmt. Für letzteres nimmt man bekannte Zahlen oder ermittelt es nach den üblichen Methoden. Die Gewichtsbestimmung geschieht durch direkte oder indirekte Wägung oder durch Berechnung der Niederschlagsmenge aus der Ampèrestundenzahl, wenn die Stromausbeute nach früheren Versuchen bekannt ist. Diese Gewichtsbestimmung ist nur für galvanisch verzinkte Gegenstände bei ihrer Herstellung anwendbar. Die direkte Wägung ist allgemein zulässig, erfordert aber eine Trennung des Zinküberzuges vom Grundmetall, welche sich in manchen Fällen durch mechanische, immer aber durch chemische Mittel ausführen lässt. Eine mechanische Trennung des Zinks von der Eisenfläche gelingt nur bei sehr mangelhaften Plattierungen, während sich eine chemische Lösung mit darauffolgender analytischer Zinkbestimmung leicht ausführen lässt.

Ueberall, wo man voraussetzen kann, dass die Dicke der Zinkschicht eine gleichmässige sei, lässt sich umgekehrt durch Ermittelung der Gewichte des Zinks auf einer unbekannten und einer bekannten Fläche nach Obigem auch der Flächeninhalt der ersteren bestimmen. Doch wird man hierzu statt Zink lieber ein Metall wählen, welches bei entsprechender Wahl der Stromdichte und Elektrodenentfernung von vornherein eine gleichmässigere Dicke des Niederschlages verbürgt.

Die Gewichtsbestimmung dnrch indirekte Wägung geschieht dadurch, dass man den betreffenden Gegenstand sowohl vor als nach der Plattierung, bezw. vor und nach der Ablösung des Niederschlages möglichst genau abwägt und aus beiden Wägungen die Differenz bildet. Diese Methode ist nur für leichte Objekte und grössere Plattierungsstärken anwendbar, da anderenfalls grosse Fehler unvermeidlich sind.

Bei Blechen und ähnlichen Waren kann die lokale Dicke auch durch direkte Messung ermittelt werden. Ausser diesen rationellen Methoden, welche zahlenmässige Resultate ergeben, ist bei den Praktikern zum Probieren von verzinkten Telegraphendrähten noch ein von Pettenkofer angegebenes Prüfverfahren im Gebrauch, das aber in verschiedener Weise abgeändert worden ist. Nach Pettenkofer ermittelt man vergleichsweise den Grad (also die Stärke) einer Verzinkung dadurch, dass man den verzinkten Gegenstand (Draht) zu wiederholten Malen und nach jedesmaligem Abwischen des entstandenen schwarzen, pulverigen Niederschlages von Kupfer und Zink so oft in eine aus 1 Teil Kupfervitriol und 12 Teilen Wasser bestehende Lösung taucht und sogleich wieder herausnimmt, bis derselbe nach Entfernung des Zinks verkupfert erscheint. Ein gut verzinkter Telegraphendraht soll ein 10- bis 12 maliges Eintauchen vertragen.

(Fortsetzung folgt.)

## DER AKKUMULATOR „MAX".

Von *J. J. Heilmann.*

Seit dem ersten von Gaston Planté im Jahre 1860 erfundenen Bleiakkumulator sind zahlreiche Typen solcher Apparate geschaffen worden.

### Akkumulator mit langsamer Formation.

Der Planté-Akkumulator besteht bekanntlich aus zwei einfachen Bleiplatten, die in verdünnte Schwefelsäure tauchen, und besitzt eine Leistungsfähigkeit, die seitdem nie überschritten worden ist. Jedoch war seine Formation eine schwierige, d. h. er erforderte, um seine Maximalleistungsfähigkeit zu erreichen, eine grosse Zahl Ladungen und Entladungen.

Die Formation ist vollständig, wenn nach der letzten Ladung alle Teile der negativen Elektrode, die mit dem Elektrolyten in Berührung stehen, sich in Bleischwamm und diejenigen der positiven Elektrode in Bleiperoxyd umgewandelt haben. In diesem geladenen Zustande war der Planté'sche Apparat aber äusserst zerbrechlich.

### Akkumulator mit schneller Formation.

Man dachte nun zunächst daran, die Dauer der Formation der Akkumulatoren auf ein Minimum zu reduzieren und ihnen im geladenen Zustande eine grosse Festigkeit zu geben. Der erste Typus eines Akku-

mulators, der diese Bedingungen erfüllen sollte, war der Akkumulator Faure-Sellon-Volkmar. Er bestand ebenfalls noch aus Bleiplatten, auf die man jedoch eine Schicht Bleioxyd brachte und zwar Mennige, das auf der positiven Elektrode vollständig in Bleisuperoxyd, auf der negativen zu reinem Blei verwandelt wird.

Obwohl Faure damit eine viel einfachere und kürzere Behandlung des Akkumulators erzielte als Planté, zeigte es sich aber sehr bald, dass die Haltbarkeit der nach dem Faure'schen Verfahren hergestellten Akkumulatoren eine viel geringere war als die der Planté-Akkumulatoren.

Ingenieure und Industrielle, die sich mit dieser Frage beschäftigten, boten alle Geisteskräfte auf, um den Platten eine Form zu geben, die das in den einzelnen Zellen eingebrachte Oxyd während der Formations- und Entladungsperiode festhalten.

Die charakteristischen Merkmale des Bleiakkumulators Faure-Sellon-Volkmar sind Gewicht des Akkumulators (Gefäss, Elektrolyse und Elektroden) pro Pferdestunde 50 bis 60 kg und Leistungsfähigkeit 60 %.

### Leichte Akkumulatoren.

Der Akkumulator hat heutzutage, wie jedermann weiss, eine bereits sehr ausgedehnte Verwendung gefunden. Wo er jedoch verwendet wurde, überall wurde sein hohes Gewicht als grosser Uebelstand empfunden. Dieser tritt namentlich bei elektrisch betriebenen Bahnen jeder Art und bei Schiffen in den Vordergrund, wo das hohe Gewicht des Akkumulators einen ziemlich beträchtlichen Teil des für die Nutzlast bestimmten Raumes in Anspruch nimmt. Daher waren die Anstrengungen von Konstrukteuren und Erfindern stets vor allem darauf bedacht, das Gewicht der Akkumulatoren zu reduzieren.

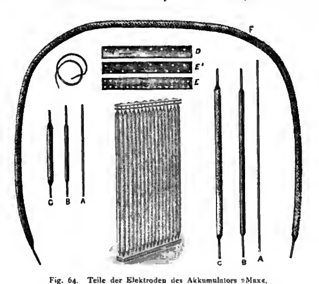



Fig. 64. Teile der Elektroden des Akkumulators »Max«.

Bis jetzt haben aber alle Bemühungen noch kein praktisches Resultat gezeitigt, und selbst wenn einige Typen von Akkumulatoren ein beträchtlich kleineres aufzuweisen schienen, so waren sie andererseits von nicht genügender Dauer, was ihre ausgedehnte Verwendung wiederum beschränkte.

So haben die meisten der leichten Akkumulatoren ihre Kapazität nach einer gewissen Anzahl von Entladungen bereits sehr erschöpft, und die Kosten der jährlichen Unterhaltung für einen beständigen Betrieb sind fast dieselben wie für die Batterie selbst.

Diese Akkumulatoren bezeichnen indessen trotzdem einen Fortschritt gegenüber den schweren Akkumulatoren: denn ihr Totalgewicht pro Pferdestunde beträgt 30 kg und ihr Leistungsverhältnis 70 %.

### Akkumulator „Max".

Einer der Hauptpunkte bei transportablen Akkumulatoren, deren Gewicht also eine

Hauptrolle spielt, ist, ein richtiges Mittelmass zu finden, um den Elementen die genugende mechanische Festigkeit zu erhalten und sie so gegen Stösse widerstandsfähig zu machen und zwar bei einer möglichst grossen Kapazität pro kg Masse; und da alle aktiven Teile auch die gleiche Arbeit liefern müssen, so ist die mechanische Frage mit der elektrolytischen eng verbunden. Dieser Punkt ist bei den leichten Akkumulatoren um so wichtiger, als der ökonomische Koeffizient in gleicher Weise eine Rolle spielt, d. h. die Amortisation der Anlage in der längsten Zeit.

Eine der neuesten Akkumulatorentypen ist der Akkumulator »Max«, der alle von einem leichten Akkumulator geforderten Bedingungen praktisch verwirklichen soll.

**Beschreibung.**

Er besteht aus Elektroden mit Bleioxyd; zur Sicherung seiner Festigkeit ist jede Elektrode aus einer Seele aus Antimon-Bleidraht gebildet; die aktive Masse, die sie umgiebt, aus einer ungefähr 3 mm dicken Schicht von Bleiglätte bestehend, wird selbst geschützt und isoliert von den Elektroden.

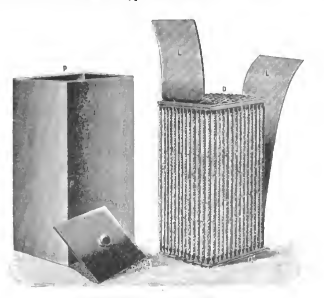



Fig. 65. Ansicht des vollständigen Elements.

Fig. 64 stellt alle Teile dar, aus welcher eine solche Elektrode besteht.

Fig. 65 ist eine Gesamtansicht des fertigen Apparates.

*A* ist die Seele aus Bleiantimondraht, *B* der mit aktiver Masse (Bleiglätte oder Minium) überzogene Draht, *C* die fertige Elektrode mit einem geflochtenen Asbestfutteral.

Die Länge der Elektroden ist keine bestimmte, sondern verschieden. Man kann ihr Dimensionen geben, wie es wünschenswert erscheint. Dies ist ein grosser Vorteil, als die Konstruktion des Apparates nach dem verfügbaren Raum eingerichtet werden kann, ein nicht zu unterschätzender Vorteil bei der Konstruktion von Booten, Unterwasserfahrzeugen, Torpedobooten, Automobilen und Strassenbahnen.

Fig. 64 zeigt links eine Elektrode von 80 mm Länge, rechts eine von 200 mm Länge; darüber eine Elektrode *F* von bedeutend grösseren Dimensionen.

Man kann wohl sagen, dass diese Elektroden oder Elemente der Elektroden mit ihrer cylindrischen Form zugleich ein Minimum an Gewicht und ein Maximum an Kapazität bedingen.

Sie sind, wie Fig. 64 zeigt, zu Tafeln vereinigt und ihre Pole oben und unten an Bleiantimonplatten *D* und *D'* angelötet;

Ebonitplatten $E$ und $E'$ dienen als Führung und zur Isolation der Elektroden.

Schliesslich werden sämtliche Tafeln an Bleilamellen $L$ oder $L'$ angelötet, die als Sammler der Elektroden und als Stromempfänger dienen.

Die zu einem Ganzen zusammengelöteten Tafeln werden alsdann in das Gefäss $P$ eingesetzt.

Die Vorteile dieses neuen Akkumulators sind folgende: Die blattförmige Bleiantimonseele der Elektrode ist widerstandsfähiger gegen die Einwirkung der Elektrolyten.

Die aktive Masse, die zuerst zu Pasten mechanisch geknetet wird, wird hierauf ebenfalls mechanisch um die Seele der Elektrode unter beträchtlichem und konstantem Druck gepresst. Dadurch wird bei allen Elektroden eine vollkommene Gleichförmigkeit erzeugt, und die Paste erhält so eine sehr grosse Festigkeit.

Diese Art der Herstellung ist sowohl wissenschaftlich wie einheitlich, die ausserdem eine Menge Handgriffe erubrigt.

Andererseits garantiert die eigenartige Zusammensetzung dieser Elektroden eine

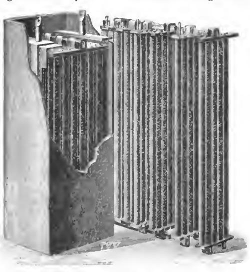


Fig. 66. Auswechselbares Element nach System »Max«.

bedeutend grössere Dauerhaftigkeit als jene der gewöhnlichen Platten, und die Anwendung der Asbestflechten, die das Abfallen der aktiven Massen verhindert, trägt zu diesem Resultat viel bei.

Indessen genügt es nicht, dass die Masse auf seinem Träger verbleibt, um mit diesem beständig in Kontakt zu bleiben; nach mehrmaligem Gebrauch kommt es vor, dass die wirksame Masse nicht mehr so vollkommen ausgenutzt wird und dass die Kapazität des Akkumulators sich alsdann allmählich verringert.

Um diesem Uebelstande abzuhelfen, genügt es, das Element, das sich in diesem Zustande befindet, umzukehren, um die Transformation der wirksamen Masse herbeizuführen und dem Element eine Kapazität zu geben, die etwa gleich derjenigen am Anfang war.

Beim Akkumulator »Max« ist es nun sehr leicht, dank der Einfachheit der positiven und negativen Elektroden, diese Polarisationsumkehrungen herbeizuführen, um von Zeit zu Zeit nach einer gewissen Anzahl von Entladungen die wirksame Masse zu erneuern.

Die Elektroden der Elemente des Akkumulators »Max« können auch derart vereinigt werden, dass sie leicht auswechselbar sind. Die Elektroden sind ebenso zusammengesetzt wie bei dem vorher beschriebenen Typ.

Die positiven Elektroden sind oben an eine gewundene Bleiplatte angelötet und unten an eine Ebonitplatte von derselben Form befestigt.

Die negativen Elektroden sind oben an den Bleiplatten und unten an einer Ebonitplatte befestigt.

Die Querplatten tragen auf ihrem oberen Teile mehrere kleine Ringe, die mit dem

Blei verlotet, mit dem Ebonit in geeigneter Weise verbunden sind. Hierdurch können die einzelnen Elementarplatten mit einander verbunden werden.

### Charakteristische Merkmale des Akkumulators „Max".

In der folgenden Tabelle sind die hauptsächlichsten elektrischen Daten des neuen Akkumulators für zwei seiner Typen angeführt.

| Typ des Elements | angenäh. Gewicht | | Kapazität in Ampère-Stunden | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Elektroden-bündel | vollständ. Element | Entladungs-zustand in Ampere | Betriebsdauer in Stunden | Kapazität in Ampère-stunden |
| **Serie 1 (Höhe des Gefässes, 250).** | | | | | |
| | kg | kg | | | |
| A | 1 | 1700 | 2 | 10 | 20 |
| | | | 3 | 5 | 15 |
| | | | 4 | 3 | 12 |
| C | 4 | 6100 | 8 | 10 | 80 |
| | | | 14 | 5 | 70 |
| | | | 17 | 3 | 57 |
| F | 8 | 12 000 | 18 | 10 | 180 |
| | | | 30 | 5 | 150 |
| | | | 40 | 3 | 120 |
| I | 15 | 22 500 | 35 | 10 | 350 |
| | | | 62 | 5 | 310 |
| | | | 83 | 3 | 249 |
| **Serie 2 (Höhe des Gefässes, 280).** | | | | | |
| $A_1$ | 1 | 1700 | 2 | 10 | 20 |
| | | | 3 | 5 | 15 |
| | | | 4 | 3 | 12 |
| $C_1$ | 4 | 6100 | 8 | 10 | 80 |
| | | | 14 | 5 | 70 |
| | | | 19 | 3 | 57 |
| $F_1$ | 8 | 12 000 | 18 | 10 | 180 |
| | | | 30 | 5 | 150 |
| | | | 40 | 3 | 120 |
| $I_1$ | 15 | 22 500 | 35 | 10 | 350 |
| | | | 62 | 5 | 310 |
| | | | 83 | 3 | 249 |

Nimmt man die mittlere Spannung zu 1,9 Volt für das mittlere Regime und 1,8 Volt für das kleinste Regime an, so ist aus den Zahlen ersichtlich, dass auf die Pferdestunde ein Gewicht von 35 kg beim ersten Regime und 40 kg beim zweiten Regime kommt; wenigstens gilt dies für die Typen P.—I. jeder der beiden Reihen.

### Herstellungsverfahren.

Die leichten bisher konstruierten Akkumulatoren litten noch an dem Uebelstande, dass ihre Herstellung verhältnismässig grosse Kosten verursachte.

Beim Akkumulator »Max« werden nun die cylindrischen Elektroden durch vollkommen mechanisches Verfahren hergestellt, das zugleich eine einheitliche und wirtschaftliche Fabrikation bedingt.

### Resumé.

Der Akkumulator »Max« verdankt also seine Dauerhaftigkeit folgenden Ursachen:

1. Die wirksame Masse wird gut durch das Asbestfutteral geschützt.

2. Die Elektrode besitzt für ein gegebenes Gewicht Masse eine sehr grosse Oberfläche.

3. Sie ist, bedingt durch ihre Konstruktion, elastisch und kann Deformationen eher erleiden als Platten.

4. Da die wirksame Masse mechanisch und unter Druck um die Seele der Elektrode gepresst wird, macht ihre Homogenität sie bedeutend dauerhafter.

5. Die eigenartige Montierung sichert eine gleiche Arbeit aller Teile der wirksamen Masse und über die ganze Länge der Elektroden.

Dies sind die ebenso zahlreichen wie schatzenswerten Vorteile des Akkumulators »Max«. In der Marine, bei den Eisenbahnen, Strassenbahnen, Automobilen u. s. w., überall ist er mit gleichem Erfolge angewandt worden. Es scheint nach dem Vorhergegangenen, als ob dieser neue Akkumulator einen Schritt weiter bedeutet in der Lösung der Frage der mechanischen Herstellung der Akkumulatoren, die ja mit chemischen Vorzügen Hand in Hand gehen muss, soll ein gutes Produkt resultieren. R.

# ÜBER EINE BESTIMMUNG DER ERNIEDRIGUNGS-KONSTANTEN DES GEFRIERPUNKTES FÜR ELEKTROLYTE.

Von *Th. C. Hebb.*

In einem der Royal Society of Canada vorgelegten Bericht*) hat Dr. MacGregor eine Methode beschrieben, die Beobachtungen verschiedener Forscher über die Gefrierpunkts-Erniedrigungen der Elektrolyte zu kombinieren, für welche die Ionisationskoeffizienten bei 0° C. bekannt sind, um die Erniedrigungskonstanten für Elektrolyte zu bestimmen. Er wandte auch die Methode auf einige Beobachtungsreihen an, die im Laboratorium des Dalhousie College vorgenommen worden waren, und fand, dass der so erhaltene Wert mit dem theoretischen sehr nahe übereinstimmte.

In einer von dem Nova Scotian Institute of Science veröffentlichten Schrift**) beschrieb er eine zweite Methode und wandte dieselbe auf alle die verwertbaren Daten für Elektrolyte an, bei welcher sowohl die Bestimmungen der Gefrierpunkts-Erniedrigungen als auch der Ionisationskoeffizienten gemacht worden sind.

Ich habe die erste Methode auf das Versuchsmaterial, das in der zweiten Schrift enthalten ist, und auf einige meiner Beobachtungen angewandt, und zwar mit folgendem Resultat. Die Methode basiert auf der Annahme, welche durch die Erfahrung bestätigt wird, dass die Formel $\delta = k(1 - \alpha) + l\alpha$, worin $\delta$ die äquivalente Erniedrigung, d. h. die Erniedrigung des Gefrierpunktes dividiert durch die Konzentration, $\alpha$ der Ionisationskoeffizient bei 0° C. und k und l Konstante sind —, für Elektrolyse gilt, bei denen die Verdünnung genügend gross ist, um die gegenseitige Wirkung zwischen den Molekülen möglichst vernachlässigen zu können.

Wenn in der obigen Formel die Konzentration in Gramm-Aequivalenten pro Liter ausgedrückt wird, ist die Konstante k die Erniedrigung des Gefrierpunktes, welche durch ein Gramm-Aequivalent des nichtgetrennten Elektrolyten verursacht wird, und ferner ist l diejenige Erniedrigung, welche durch ein Gramm-Aequivalent des getrennten Elektrolyten verursacht wird.

Daher ist es augenscheinlich, dass, wenn man für irgend einen Elektrolyten aus den äquivalenten Erniedrigungen $\delta$ und den Ionisationskoeffizienten $\alpha$ Kurven zeichnet, man bei genügender Verdünnung eine gerade Linie erhält.

Wenn man also die äquivalenten Erniedrigungen und die Ionisationskoeffizienten für verschiedene Konzentrationen für irgend einen Elektrolyten kennt, so kann man die der Ionisationskurve äquivalente Erniedrigungskurve einzeichnen. Wenn man also jenen Teil der Kurve findet, der gradlinig zu sein scheint, so kann man die gerade Linie einzeichnen, welche die besten Resultate darstellt. Die Gleichung dieser Linie ist

$$\delta = k(1 - \alpha) + l\alpha.$$

Man kann k und l dadurch bestimmen, dass man zwei Punkte auf der Linie annimmt, die so erhaltenen Werte von $\delta$ und $\alpha$ in die Gleichung einsetzt und die beiden daraus sich ergebenden simultanen Gleichungen löst.

Nun ist klar, dass die Konstanten k und l zu den Erniedrigungskonstanten in einfacher Beziehung stehen, z. B. zu der Erniedrigung des Gefrierpunktes, die durch ein Gramm-Molekül des nichtgetrennten Elektrolyten und der Erniedrigung, die durch ein Gramm-Ion der freien Ionen erzeugt wird. Diese zwei Konstanten wollen wir m und i nennen.

Bei Na Cl, K Cl, $NH_4$ Cl, $KNO_3$, $HNO_3$ und KOH ist k = m, da ja jedes Gramm-Aequivalent ein Gramm-Molekül ist; ferner da auch jedes Molekül sich in zwei Ionen spaltet, von denen jedes bei der Erniedrigung des Gefrierpunktes in gleicher Weise zur Wirkung kommt, so ist l = 2i.

Bei $BCl_2$, $K_2SO_4$, $Na_2SO_4$ und $H_2SO_4$, ist, da jedes Gramm-Molekül zwei Gramm-Aequivalente enthält, $k = \frac{1}{2}$ m; und es ist ferner $l = \frac{3}{2}$ i, wenn man annimmt, dass das Molekül sich in jedem Falle in drei Ionen spaltet, wie es thatsächlich nach dem Diagramm der Gefrierpunkts-Erniedrigungen der Fall zu sein scheint.

Jedes Gramm-Molekül von Mg $SO_4$ enthält zwei Gramm-Aquivalente; daher $k = \frac{1}{2}$ m; und da jedes Molekül sich in zwei Ionen spaltet, so erhält man l = i.

Bei $H_3PO_4$ ist, wenn jedes Gramm-Molekül drei Gramm-Aequivalente enthält, $k = \frac{1}{3}$ m; wenn also jedes Molekül sich in

*) Trans. Roy. Soc. Can. (2) Vol. 6, Sec. 3, 3, 1900—1901.

**) Proc. u. Trans. N. S. Inst. Sci. Vol. X, p. 211, 1899—1900.

zwei Ionen spaltet, wie die Resultate von Loomis und Jones zu bestätigen scheinen, so ist $l = \frac{2}{3} i$.

Da die Konstanten m und i in so einfacher Weise von den Konstanten k und l abhängen, so wird die Genauigkeit ihrer Bestimmung von der Genauigkeit abhängen, mit welcher k und l bestimmt werden kann.

Mac Gregor hat nun gezeigt, dass die Werte von l viel genauer bestimmt werden können, als diejenigen von k.

Wenn also AB oder AB' die wahren Kurven, welche die Beziehung zwischen $\delta$ und $\alpha$ darstellen, — die Kurven für verschiedene Elektrolyte weichen in verschiedener Weise ab — dann wird die Gleichung $\delta = k(1 - \alpha) + l\alpha$ die Linie AE darstellen, z. B. die Tangente an die Kurve bei unendlicher Verdünnung, wenn AC die Einheit darstellt.

Wenn in dieser Gleichung $\alpha = 1$ ist, dann ist $\delta = l$, das durch DA dargestellt wird. Wenn ferner $\alpha = 0$, dann ist $\delta = k$, im Diagramm dargestellt durch OE. Betrachtet man den Teil QP oder Q'P' als gerade Linie, so erhält man die Linie, wie sie durch die Formel dargestellt wird, als A''E'' oder A'E'. In diesem Falle wird unser l gleich A''D oder A'D anstatt des wahren Wertes, AD und k wird gleich OE' oder OE'' anstatt OE. Der Fehler für l ist A''A oder A'A, derjenige für k EE'' oder EE'. Es ist klar, dass AA'' oder AA' kleiner ist als EE'' oder EE', z. B. dass die Genauigkeit, mit der l bestimmt wird, grösser ist als jene für k. Daher sind die Werte von i mit einem kleineren Fehler behaftet als jene von m.

Da die Erniedrigungen für verdünnte Losungen ziemlich fehlerhaft sind, ist der Teil der Erniedrigungskurve bei A nicht massgebend, was von Mac Gregor in einer der oben erwähnten Schriften bewiesen ist. Er hat darauf hingewiesen, dass die Kurven der verschiedenen Beobachter für denselben Elektrolyten bei grosser Verdünnung von einander abweichen, und zwar einige nach rechts, andere nach links von der Kurve für mässige Verdünnung. Auch die verschiedenen Beobachtungen desselben Forschers werden bei zunehmender Verdünnung ungenau.

Da also die Kurven der verschiedenen Beobachter die Tendenz haben, — und zwar bisweilen sehr stark — bei zunehmender Verdünnung nach rechts oder links abzuweichen, so geht daraus hervor, dass man fur k und l bessere Werte erhält, wenn man sie aus einem Teil der Ionisations-Aequivalent-Erniedrigungskurve ableitet, die einer Konzentration entspricht, bei der glaubwürdige Bestimmungen der Erniedrigungen gemacht werden können, als wenn man die sehr fehlerhaften Beobachtungen bei hoher Verdünnung gebrauchen würde.

Ich habe daher bei den Bestimmungen von k und l nur die Beobachtungen an Lösungen mässiger Verdünnung benutzt. Da indessen einige Kurven sich bei zunehmender Konzentration sehr rasch und sogar sehr früh krümmen, muss man mit der Wahl des Kurventeiles sehr vorsichtig sein.

Die Daten, die ich angegeben habe, sind aus dem zweiten der oben erwähnten Berichte. Ehe ich indessen die Ionisations-Aequivalent-Erniedrigungskurve zeichnete, zeichnete ich in jedem Falle die Kurve aus der äquivalenten Erniedrigung und der Konzentration und trug die flache Kurve ein, welche am besten die Resultate darstellte, so dass annähernd auf die eine Seite der Kurve ebensoviel Punkte fielen, wie auf die andere.

Beim Einzeichnen dieser Kurve nahm ich nicht viele Beobachtungen, nur diejenigen der stärkeren Konzentrationen. Dies that ich aus dem Grunde, um so viel wie möglich den Fehler zu beseitigen, der aus den Abweichungen der Beobachtungen herrührt, denn hätte ich alle Punkte bestimmt und dann in die flache Kurve, welche sie am besten darstellt, eingezeichnet, so würden diese letzteren fehlerhaften Punkte eine Rechts- oder Linksabweichung selbst für denjenigen Teil der Kurve ergeben haben, welcher den stärkeren Konzentrationen entspricht. Daher benutzte ich nur drei oder vier der Beobachtungen an stärkeren Konzentrationen. In Fällen, wo ich mehr genommen habe, rührte dies von folgenden drei Ursachen her:

1. weil die Punkte dicht zusammen lagen;
2. weil die Ionisations-Aequivalent-Erniedrigungskurve sehr wenig nach rechts oder links abwich;
3. weil die Ionisations-Aequivalent-Erniedrigungskurve für diese stärkeren Konzentrationen eine starke natürliche Neigung zur Krümmung hat. Nachdem ich die flache Konzentrations-Aequivalent-Erniedrigungskurve eingezeichnet hatte, las ich die Werte der äquivalenten Erniedrigungen ab, die den gegebenen Konzentrationen entsprechen. Dieselben stehen in Klammern neben den Beobachtungen selbst.

Ich zeichnete alsdann eine Kurve aus diesen verbesserten äquivalenten Erniedrigungen und den entsprechenden Ionisationskoeffizienten, und nachdem ich den geraden

Teil dieser Kurve gefunden hatte, zeichnete ich die gerade Linie ein, welche am besten die Ergebnisse darstellte. Beim Einzeichnen dieser geraden Linie legte ich im allgemeinen mehr Gewicht auf die Punkte, welche den Lösungen von grösserer Konzentration entsprechen. Diese gerade Linie behandelte ich alsdann wie oben erwahnt und erhielt so k und l.

Die folgende Tabelle enthält alle Daten nebst den erhaltenen Werten von k und l. Die Werte der gegebenen Ionisationskoeffizienten wurden direkt aus der zweiten oben erwähnten Arbeit Mac Gregor's entnommen. Die Buchstaben i und e, welche den Koeffizienten beigefügt sind, zeigen an, ob die Werte durch Interpolation oder Extrapolation erhalten wurden. Die Buchstaben A, B, D und W bezeicheen die Beobachter Archibald, Barnes, Déguisne und Whetham.

Tabelle I.

| Konzentration (Gr.-Aeq. L) | Ionisations-Koeffizienten bei 0° C. | Aequivalente Erniedrigung |
|---|---|---|
| KCL. (Loomis.) $k = 2.065$; $l = 3.673$. | | |
| .01 | .943 i. B. | 3.60 |
| .02 | .923 » | 3.55 |
| .03 | .910 » | 3.52 (3.528) |
| .035 | .905 » | 3.53 (3.519) |
| .05 | .892 » | 3.50 (3.498) |
| .1 | .862 » | 3.445 (3.450) |
| .2 | .832 » | 3.404 |
| .4 | .804 » | 3.353 |
| KCl. (Jones.) $k = 2.180$; $l = 3.678$. | | |
| .04 | .900 i. B. | 3.5325 |
| .0592 | .885 » | 3.5067 |
| .078 | .873 » | 3.4923 (3.487) |
| .09646 | .863 » | 3.4688 (3.473) |
| .2 | .832 » | 3.4300 |
| .28 | .821 » | 3.4107 |
| KCl. (Raoult.) $k = 1.846$; $l = 3.652$. | | |
| .05825 | .904 e. W. | 3.478 |
| .1168 | .878 » | 3.431 |

| Konzentration (Gr.-Aeq. l.) | Ionisations-Koeffizienten bei 0° C. | Aequivalente Erniedrigung |
|---|---|---|
| KCl. (Abegg.) $k = 1.344$; $l = 3.719$. | | |
| .0469 | .895 i. B. | 3.47 |
| .0583 | .887 » | 3.45 |
| .0697 | .878 » | 3.43 |
| KCl. (Ponsot.) $k = 1.920$; $l = 3.687$. | | |
| .1468 | .846 i. B. | 3.413 (3.415) |
| .1688 | .840 » | 3.406 (3.404) |
| .2344 | .827 » | 3.392 (3.381) |
| .2456 | .825 » | 3.375 (3.378) |
| .2472 | .825 » | 3.378 |
| .2544 | .824 » | 3.377 |
| KCl. (Wildermann.) $k = 2.034$; $l = 3.689$. | | |
| .03883 | .900 i. B. | 3.515 (3.5235) |
| .03884 | .900 » | 3.532 (3.5235) |
| .07652 | .873 » | 3.491 (3.489) |
| .07668 | .873 » | 3.487 (3.489) |
| KCl. (Hebb.) $k = 1.755$; $l = 3.695$. | | |
| .0628 | .882 i. B. | 3.451 (3.465) |
| .1065 | .859 » | 3.415 (3.430) |
| .2121 | .830 » | 3.404 (3.375) |
| .3186 | .817 » | 3.340 |
| NaCl. (Loomis.) $k = 2.140$; $l = 3.722$. | | |
| .08 | .860 i. B. | 3.501 |
| .09 | .855 » | 3.494 (3.493) |
| .10 | .850 » | 3.484 (3.485) |
| .20 | .815 » | 3.439 |
| NaCl. (Jones.) $k = 2.050$; $l = 3.726$. | | |
| .0790 | .861 i. B. | 3.492 |
| .0882 | .856 » | 3.483 (3.484) |
| .0973 | .851 » | 3.477 (3.476) |
| .1063 | .848 » | 3.469 |
| .15 | .831 » | 3.447 (3.442) |
| .1925 | .818 » | 3.418 (3.424) |
| .2329 | .805 » | 3.414 |

| Konzentration (Gr.-Aeq. L) | Ionisations-Koeffizienten bei 0° C. | Aequivalente Erniedrigung |
|---|---|---|
| **NaCl. (Abegg.)** $k = .800;\ l = 3.957.$ | | |
| .0439 | .882 i. B. | 3.57 (3.580) |
| .0653 | .867 » | 3.55 (3.537) |
| .0871 | .856 » | 3.50 |
| .1083 | .847 » | 3.47 |
| **NaCl. (Arrhenius.)** $k = 1.992;\ l = 3.697.$ | | |
| .194 | .816 i. B. | 3.54 |
| .324 | .781 » | 3.51 |
| **NaCl. (Ponsot.)** $k = 2.000;\ l = 3.728.$ | | |
| .1318 | .836 i. B. | 3.445 |
| .1808 | .821 » | 3.418 (3.419) |
| .2016 | .814 » | 3.413 (3.411) |
| .2248 | .808 » | 3.403 (3.405) |
| .2288 | .806 » | 3.405 (3.404) |
| **HCl. (Loomis.)** $k = 2.095;\ l = 3.643.$ | | |
| .01 | .982 i. B. | 3.61 (3.615) |
| .02 | .972 » | 3.60 (3.599) |
| .05 | .955 » | 3.59 (3.574) |
| .1 | .933 » | 3.546 (3.555) |
| .2 | .910 » | 3.565 |
| .3 | .897 » | 3.612 |
| **HCl. (Jones.)** $k = 1.950;\ l = 3.684.$ | | |
| .08127 | .940 i. B. | 3.5856 (3.580) |
| .1025 | .933 » | 3.5609 (3.568) |
| .1228 | .928 » | 3.5692 (3.565) |
| **$NH_4Cl$. (Loomis.)** $k = 1.380;\ l = 3.700.$ | | |
| .01 | .951 i. D. | 3.56 (3.585) |
| .02 | .931 » | 3.56 (3.540) |
| .035 | .914 » | 3.50 |
| .05 | .900 » | 3.48 |
| **$NH_4Cl$. (Jones.)** $k = 2.050;\ l = 3.692.$ | | |
| .00997 | .951 i. D. | 3.6108 |
| .0595 | .892 e. D. | 3.5143 |

| Konzentration (Gr.-Aeq. L) | Ionisations-Koeffizienten bei 0° C. | Aequivalente Erniedrigung |
|---|---|---|
| **$KNO_3$. (Loomis.)** $k = 1.580;\ l = 3.682.$ | | |
| .025 | .899 i. D. | 3.46 |
| .05 | .876 » | 3.41 |
| .1 | .832 e. D. | 3.314 |
| .2 | .789 » | 3.194 |
| **$K_2SO_4$. (Ponsot.)** $k = .874;\ l = 2.834.$ | | |
| .0724 | .731 i. A. | 2.307 |
| .0752 | .726 » | 2.301 |
| .2295 | .635 » | 2.113 (2.115) |
| .2360 | .633 » | 2.110 (2.109) |
| .4140 | .596 » | 2.012 (2.010) |
| .4280 | .594 » | 2.002 (2.005) |
| **$Na_2SO_4$. (Loomis.)** $k = 1.100;\ l = 2.815.$ | | |
| .20 | .624 i. A. | 2.170 |
| .40 | .546 » | 2.036 |
| 60 | .511 » | 1.938 |
| **$Na_2SO_4$. (Arrhenius.)** $k = 1.180;\ l = 2.950.$ | | |
| .234 | .607 i. A. | 2.205 |
| .390 | .549 » | 2.095 |
| **$H_2SO_4$. (Loomis.)** $k = .731;\ l = 2.826.$ | | |
| .20 | .598 i. B. | 1.984 |
| .40 | .570 » | 1.925 |
| **$H_2SO_4$. (Jones.)** $k = .792;\ l = 2.767.$ | | |
| .11358 | .633 i. B. | 2.0514 (2.042) |
| .15472 | .612 » | 1.9952 (2.001) |
| .19450 | .598 » | 1.9732 |
| .2330 | .586 » | 1.9498 |
| **$H_2SO_4$. (Ponsot.)** $k = .617;\ l = 2.797.$ | | |
| .2570 | .587 i. B. | 1.895 (1.897) |
| .2580 | .587 » | 1.899 (1.897) |
| .4476 | .565 » | 1.850 |
| .4516 | .565 » | 1.849 |

| Knnzentration (Gr.-Aeq. L) | Iooisations-Koeffizienten bei 0° C. | Aequivalente Erniedrigung |
|---|---|---|
| $H_2SO_4$. (Wildermann.) $k = 1.080$; $l = 2.565$. | | |
| .1358 | .622 i. B. | 2.004 |
| .1930 | .599 » | 1.970 |
| $MgSO_4$. (Loomis.) $k = .713$; $l = 1.793$. | | |
| .04 | .522 i. D. | 1.277 |
| .06 | .485 » | 1.237 |
| $MgSO_4$. (Jones.) $k = 1.074$; $l = 1.849$. | | |
| .015972 | .614 i. D. | 1.5590 |
| .017940 | .608 » | 1.5496 (1.545) |
| .019904 | .596 » | 1.5323 (1.535) |
| .03950 | .521 » | 1.4912 (1.486) |
| .05872 | .502 » | 1.4391 (1.444) |
| $H_3PO_4$. (Loomis.) $k = .654$; $l = 1.1198$. | | |
| .03 | .614 i. D. | 0.94 |
| .06 | .513 » | 0.893 |
| $H_3PO_4$. (Jones.) $k = .620$; $l = 1.338$. | | |
| .019605 | .669 i. D. | 1.0967 (1.101) |
| .027705 | .627 » | 1.0721 (1.069) |
| .03279 | .602 » | 1.0522 |
| KOH. (Loomis.) $k = 2.256$; $l = 3.516$. | | |
| .05 | .943 e. D. | 3.44 |
| .10 | .932 » | 3.43 |
| $HNO_3$. (Jones.) $k = 2.640$; $l = 3.765$. | | |
| .03119 | .958 e. D. | 3.7179 |
| .05103 | .949 » | 3.7076 |
| KHO. (Jones.) $k = 2.019$; $l = 3.699$. | | |
| .01069 | .964 e. D. | 3.6296 (3.640) |
| .03163 | .950 » | 3.6263 (3.616) |
| .05174 | .942 » | 3.5756 (3.600) |
| .07481 | .035 » | 3.6142 (3.590) |

| Knnzentration (Gr.-Aeq. L) | Innisations-Koeffizienten bei 0° C. | Aequivalente Erniedrigung |
|---|---|---|
| $BaCl_2$. (Loomis.) $k = 1.198$; $l = 2.743$. | | |
| .02 | .860 i. W. | 2.495 (2.505) |
| .04 | .820 e. W. | 2.475 (2.465) |
| .1 | .768 » | 2.385 |
| .2 | .724 » | 2.345 |
| .4 | .658 » | 2.3275 |
| $BaCl_2$. (Jones.) $k = 1.414$; $l = 2.734$. | | |
| .011964 | .889 i. W. | 2.5828 (2.590) |
| .01394 | .880 » | 2.5753 |
| .01592 | .872 » | 2.5754 (2.565) |
| .01788 | .866 » | 2.5560 |
| .02 | .860 » | 2.550 |
| $BaCl_2$. (Ponsot.) $k = 1.136$; $l = 2.786$. | | |
| .05520 | .796 e. W. | 2.446 |
| .0620 | .790 » | 2.436 |
| .0680 | .785 » | 2.426 (2.427) |
| .0774 | .771 » | 2.416 (2.415) |
| .2060 | .717 » | 2.316 |
| .2095 | .716 » | 2.320 (2.315) |
| .2235 | .710 » | 2.309 (2.311) |
| .3100 | .685 » | 2.297 |
| $K_2SO_4$. (Loomis.) $k = 1.118$; $l = 2.752$. | | |
| .02 | .821 i. A. | 2.46 |
| .04 | .772 » | 2.38 |
| .1 | .705 » | 2.271 |
| .2 | .645 » | 2.1585 |
| .4 | .598 » | 2 0335 |
| .6 | .583 » | 1.9455 |
| $K_2SO_4$. (Jones.) $k = .849$; $l = 2.879$. | | |
| .1357 | .677 i. A. | 2.231 (2.234) |
| .152 | .668 » | 2.208 (2.210) |
| .16765 | .661 » | 2.197 (2.192) |
| .1826 | .654 » | 2.178 (2.176) |
| .19685 | .647 » | 2.160 (2.162) |
| $K_2SO_4$. (Abegg.) $k = .901$; $l = 2.771$. | | |
| .01734 | .829 i. A. | 2.47 |
| .0216 | .815 » | 2.43 (2.428) |
| .0258 | .803 » | 2.40 (2.402) |
| .0299 | .794 » | 2.385 |

Die folgende Tabelle II giebt die Werte der in Tabelle I enthaltenen Konstanten k und l an, zusammen mit den Werten von m und i, z. B. die Erniedrigungen des Gefrierpunktes, die durch ein Gramm-Molekül des nichtgetrennten Salzes hervorgerufen werden und jene infolge des Einflusses eines Gramm-Ions des getrennten Salzes.

Tabelle II.

| Elektrolyt | Beobachter | Ionisations-Konstanten | | Erniedrigungs-Konstante für | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | k | l | nicht getrennte Moleküle (m) | Freie Ionen (i) |
| KCl | Loomis | 2.065 | 3.673 | 2.065 | 1.837 |
| » | Jones | 2.180 | 3.678 | 2.180 | 1.839 |
| » | Raoult | 1.846 | 3.652 | 1.846 | 1.826 |
| » | Abegg | 1.344 | 3.719 | 1.344 | 1.860 |
| » | Wildermann | 2.034 | 3.689 | 2.034 | 1.845 |
| » | Ponsot | 1.920 | 3.687 | 1.920 | 1.844 |
| » | Hebb | 1.755 | 3.695 | 1.755 | 1.848 |
| NaCl | Loomis | 2.140 | 3.722 | 2.140 | 1.861 |
| » | Jones | 2.050 | 3.726 | 2.050 | 1.863 |
| » | Abegg | .800 | 3.957 | .800 | 1.979 |
| » | Arrhenius | 1.992 | 3.697 | 1.992 | 1.849 |
| » | Ponsot | 2.000 | 3.728 | 2.000 | 1.864 |
| HCl | Loomis | 2.095 | 3.643 | 2.095 | 1.822 |
| » | Jones | 1.950 | 3.684 | 1.950 | 1.842 |
| $NH_4Cl$ | Loomis | 1.380 | 3.700 | 1.380 | 1.850 |
| » | Jones | 2.050 | 3.692 | 2.050 | 1.846 |
| $KNO_3$ | Loomis | 1.580 | 3.682 | 1.580 | 1.841 |
| $HNO_3$ | Jones | 2.640 | 3.765 | 2.640 | 1.883 |
| KOH | Loomis | 2.256 | 3.516 | 2.256 | 1.758 |
| » | Jones | 2.019 | 3.699 | 2.019 | 1.850 |
| $BaCl_2$ | Loomis | 1.198 | 2.743 | 2.396 | 1,829 |
| » | Jones | 1.414 | 2.734 | 2.828 | 1.823 |
| » | Ponsot | 1.136 | 2.786 | 2.272 | 1.857 |
| $K_2SO_4$ | Loomis | 1.118 | 2.752 | 2.236 | 1.835 |
| » | Jones | .849 | 2.879 | 1.698 | 1.919 |
| » | Abegg | .901 | 2.771 | 1.802 | 1.847 |
| » | Ponsot | .874 | 2.834 | 1.748 | 1.889 |
| $Na_2SO_4$ | Arrhenius | 1.180 | 2.950 | 2.360 | 1.967 |
| » | Loomis | 1.100 | 2.815 | 2 200 | 1.877 |
| $H_2SO_4$ | Loomis | .731 | 2.826 | 1.462 | 1.884 |
| » | Jones | .792 | 2.767 | 1.584 | 1.845 |
| » | Ponsot | .617 | 2.797 | 1.234 | 1.865 |
| » | Wildermann | 1.080 | 2.565 | 2.160 | 1.710 |
| $MgSO_4$ | Loomis | .713 | 1.793 | 1.426 | 1.793 |
| » | Jones | 1.074 | 1.849 | 2.148 | 1.849 |
| $H_3PO_4$ | Loomis | .654 | 1.120 | 1.962 | 1.680 |
| » | Jones | .620 | 1.338 | 1.860 | 2.007 |

Man sieht aus dieser Tabelle, dass die Werte von i, obwohl sie bedeutend variieren, in den meisten Fällen mit dem theoretischen Wert fast übereinstimmen. Bei den nicht getrennten Molekülen indessen ist die Veränderlichkeit ihrer Werte viel grösser. Da die von Molekülen verursachte Erniedrigung aus theoretischen Gründen als dieselbe angenommen wird, wie jene von freien Ionen verursachte, so rührt die Differenz zwischen den Aenderungen von m und i wahrscheinlich von den verschiedenen Graden der Genauigkeit her, mit der die Bestimmung von m und i, wie oben erwähnt, ausgeführt werden kann.

Wenn man, wie es gebrauchlich ist, annimmt, dass die von den Molekülen hervorgerufene Erniedrigung, seien es nun nichtgetrennte Moleküle oder freie Ionen, für alle Elektrolyte in verdünnter Lösung dieselbe ist, so kann man durch Aufsuchen der Mittelwerte zu besseren Werten von m und i gelangen. Dies wird klar, wenn man die Fehlerquellen in Betracht zieht, welche die Werte von k und l beeinflussen. Denn die grade Linie, mit deren Hilfe k und l bestimmt werden, kann entweder zu hoch oder zu niedrig sein; oder sie kann zu viel oder zu wenig nach der Achse der äquivalenten Erniedrigung geneigt sein. Die Linie kann zu hoch oder zu niedrig sein infolge mangelhafter Beobachtungen der Erniedrigung, mangelhafter Werte der Ionisationskoeffizienten oder auch infolge der Art und Weise, in der sie eingezeichnet ist. Soweit wenigstens zwei dieser Fehlerquellen in Betracht kommen, werden die resultierenden Fehler in einigen Fällen positiv, in anderen negativ sein; daher werden, wenn man den Durchschnittswert nimmt, diese Fehler teilweise einander aufheben.

Eine fehlerhafte Neigung der Linie kann vom charakterischen Fehler der Methode des Beobachters herrühren, die bei grosser Verdünnung der Kurve entweder nach links oder nach rechts abweichen lässt, oder nach der natürlichen Krümmung der Kurve selbst, die rechts oder links erfolgen kann, je nachdem die Konzentration sich vermehrt. Die aus diesen Quellen entspringenden Fehler werden also in einigen Fällen positiv, in anderen negativ sein und sich daher praktisch im Mittelwert einander neutralisieren.

Die Bestimmungen der vorigen Tabelle sind nicht alle von gleicher Genauigkeit. Einige beruhen auf Gefrierpunktsbeobachtungen nach alten Methoden; andere auf jenen nach neueren und genaueren Methoden; andere wieder auf Beobachtungen in gut übereinstimmenden, noch andere auf fehlerhafteren Reihen. In einigen Fällen sind auch die angewandten Ionisationskoeffizienten genauer als bei anderen.

Wenn eine Schätzung bezüglich des relativen Wertes der verschiedenen Bestimmungen gemacht werden könnte, würde das abgewogene Mittel eine genauere Annaherung an die wahren Werte der Erniederungskonstanten ergeben, als dies durch einen blossen Mittelwert zu erreichen wäre. Ich habe indessen nicht versucht, für diese Bestimmungen Wägungen auszuführen, da ich nicht in den Stand gesetzt war, dies mit einiger Genauigkeit zu thun.

Wenn man annimmt, dass der Mittelwert den grösseren Teil der Fehler eliminiert, so erhält man als Werte für m und i 1,932 und 1,851. Der Wert für i ist unzweifelhaft der genauere von beiden; und bei der Annahme, dass ungetrennte Moleküle dieselbe Wirkung wie freie Ionen haben, so nimmt man für m ebenfalls den Wert von 1,851. Dass der Durchschnittswert von m um so viel grösser ist, als derjenige von i, kann nur von den Mängeln der zur Bestimmung desselben angewandten Methode herrühren.

Es ist jedoch Thatsache, dass die Krümmung der Kurve eines Elektrolyten bei zunehmender Konzentration eher nach rechts als nach links verläuft, denn sie verläuft nur dann nach links, wenn eine Vereinigung der Moleküle stattfindet.

Einige der Beobachtungsreihen, die in der Schrift enthalten sind, aus der ich meine Daten entnommen habe, habe ich nicht benutzt. Ein paar waren so fehlerhaft, dass ich sie nicht gebrauchen konnte. Die anderen sind indessen von Mac Gregor ausgearbeitet worden, und ich glaube daher, dass sie genau sind.

Die Mittelwerte von m und i nach Mac Gregor sind 1,895 und 1,850 und daher der Mittelwert bei Kombinierung seiner Werte und der meinigen 1,913 und 1,851.

Das obige Resultat stimmt mit demjenigen überein, das Mae Gregor mittels der zweiten, oben erwähnten Methode erzielt hat. Der Schluss, zu dem er gelangte, war, dass für alle untersuchten Elektrolyten die Kurven seines Diagramms mit den Erniedrigungskonstanten übereinstimmten, die einen gemeinsamen Wert von etwa 1,85 hatten.

Dass die beiden Methoden Resultate ergeben haben, welche nicht nur mit einander, sondern auch mit dem theoretsich berechneten Werte der Erniedrigungskonstanten von van t'Hoff nahe übereinstimmen, ist von ganz besonderem Interesse.

# REFERATE.

**Darstellung des Aetznatrons mittels des Diaphragma-Prozesses.** Clinton Paul Townsend. (Electrical World und Engineer, 1902. 1, 16.)

Die Geschichte des jüngsten Erfolges in der Darstellung von Alkali mittels Elektrolyse von Natriumchloridlösungen in mit Diaphragmen versehenen Zellen ist im grossen und ganzen die Geschichte der »nichteingetauchten Kathoden«. Der unzweifelhafte Erfolg der Hargreaves-Einrichtungen, die mit hochgespannten Strömen arbeiten, hat gezeigt, dass die blosse Thatsache der Anwendung eines Diaphragmas an sich nicht genügt, um eine elektrolytische Methode zu verdammen

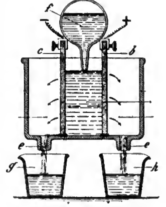



Fig. 67. Zelle von Leon Paul Hulin.

Die Zelle von Moore & Allen ist die neueste Konstruktion, bei der eine nichteingetauchte Kathode verwendet wird und unterscheidet sich von derjenigen von Hargreaves und gewissen noch älteren Formen hauptsächlich darin, dass die Kathode aus mehreren leitenden Lagen besteht, die infolge der Kapillarität eine beträchtliche Menge des Elektrolyten zurückhalten können. Technisch würde man dies einen »Schwamm« nennen.

Der Gedanke, dass eine Zelle ohne einen Katholyten, der die Kammer, in welcher die Kathode sich befindet, in Betrieb gesetzt werden

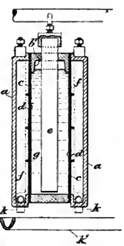



Fig. 69. Schematische Darstellung der Zelle von Hargreaves.

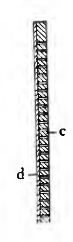



Fig. 70. Kathode und Diaphragma der Hargreaves-Zelle, vergrössert.

kann, scheint von Camille Alphonse Faure (Britisches Patent No. 1742 vom J. 1872) auszugehen. Seine Kathode und auch die Anode haben die Form einer hohlen rechteckigen Hülse, die vom Boden des mit einem Elektrolyten gefüllten Gefässes etwas entfernt ist, dieses ist an der der gegenüberliegenden Elektrode befindlichen Seite mit perforiertem Metall und unten mit einer Ausfluss-Oeffnung für das flüssige Produkt ver-

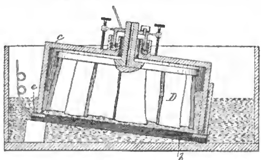



Fig. 68. Zelle von Le Sueur.

sehen. Ein Diaphragma aus Segeltuch bedeckte die perforierte Kathodenplatte, und mittels diesem Diaphragma und dieser Kathode wurde der Elektrolyt filtriert, wobei die metallische Wirkung durch die Flüssigkeit der unzersetzten Lösung oxydiert wurde. Faure ordnete ein Windrohr über der Oberfläche der Lösung an, um das Entweichen des freiwerdenden Wasserstoffes zu bewirken. Er befestigte eine grosse Anzahl dieser Elektroden-Filter in einem einzigen Gefass an, scheint aber die Konstruktion mehrfacher Gefässe mit nichteingetauchten durchlässigen Elektrodenwänden vermieden zu haben.

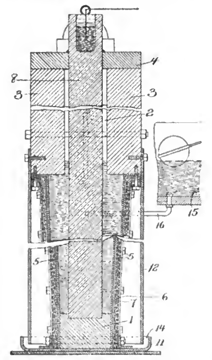



Fig. 71. Zelle von Moore & Allen.

Eine derartige Konstruktion wurde Leon Paul Hulin patentiert (Vereinigte Staaten von Nordamerika, No. 586236), welche in Fig. 67 dargestellt ist. Die Wände b, c bestehen aus metallischem Schwamm oder poröser Kohle zum Filtern der Elektroden, durch welche die freien Ionen oder die Produkte ihrer sekundären Wirkung auf den Elektrolyten hindurchgehen und durch Oeffnungen e in Sammelgefässe g, h gelangen. Zur Behaltung eines konstanten Niveaus ist die mit f bezeichnete Vorrichtung getroffen.

Die schwammige Kathode, die mit einem nichtleitenden Diaphragma überzogen war, war thatsächlich von Le Sueur als Verschluss einer Anodenglocke angewandt worden. Die Le Sueur patentierte Zelle, welche sich von den jetzt in Gebrauch befindlichen wesentlich unterscheidet, ist in Fig. 68 dargestellt. e ist ein Diaphragma und b eine schwammige Kathode, welche beide die Oeffnung einer Anodenglocke c, die die Anode D trägt, verschliesst.

Ein weiterer Fortschritt wurde von James Hargreaves erzielt, der in einer Zelle dieses Typs die durchlässigen, nichtleitenden Wände und die äussere nichteingetauchte Kathode vereinigte. Seine Konstruktion ist in Fig. 69 schematisch dargestellt, während Fig. 70 die kombinierte Kathode und Diaphragma in grösserem Maassstabe zeigt. Diese Zelle enthält eine Anode e in einer Kammer g, die mit einer Lösung von Natriumchlorid gefüllt ist. Diaphragmen d und die äussere und nicht eingetauchte Kathode c halten den Elektrolyten zurück. Die Kathodenprodukte werden mittels des Troges k' und den Röhren k der seitlichen Kammern f gesammelt. Die letzteren werden aus den Seitenwänden a gebildet.

Mit Hargreaves tritt die filtrierende Wirkung des Diaphragmas an zweite Stelle. Zur Reinigung der Kathoden wird ein Dampfstrahl oder ein Strahl aus Dampf und Kohlendioxyd verwendet.

Fig. 71 stellt die Moore & Allen-Zelle dar. Sie besteht aus einer Basis 1, den Wänden 2, den Teilen 3 und einem Deckel 4 aus Schiefer oder einem ähnlichen widerstandsfähigen Material. Der untere Teil der Zelle wird durch die kombinierte Diaphragma-Kathode verschlossen. Ersteres, 5, besteht aus Schichten aus Asbestpapier, das letztere aus einer Kombination von Drahtgaze 6 und perforiertem Metall 7.

Die Anode 8 ist zentral gelagert; die elektrische Verbindung mit derselben erfolgt durch Quecksilber.

Zur Erzeugung eines konstanten Niveaus ist die mit 15, 16 bezeichnete Vorrichtung vorgesehen. Die freiwerdenden Kathodenprodukte entweichen durch die mit 14 bezeichnete Vorrichtung, welche aus einer Grundplatte 11 und der Glocke 12 besteht. Die letztere dient dazu, die Verdampfung in der Kathode mittels eines »Bades« von Wasserstoff zu verhindern.

R.

**Der Edison-Akkumulator.** (The Electrical World and Engineer. Vol. XL. No. 1, 14.)

In einem Artikel »Der Akkumulator und der Motorwagen« in der North American Review giebt Edison neue Informationen über seinen neuen Akkumulator. Es wird berichtet, dass die Batterie die vier mit ihr vorgenommenen Untersuchungen gut bestanden hat und dass sie bei der in Aussicht stehenden fünften ebenfalls gut abschneiden dürfte. Diese Versuche sollen gezeigt haben, dass die neue Nickel-Eisen-Zelle die einzig brauchbare wäre. Eine richtige Batterie muss umkehrbar sein wie eine Dynamo, welche Kraft in Elektrizität umwandelt und umgekehrt. Eine Akkumulatorenbatterie sollte ein vollkommen umkehrbarer Apparat sein, ohne dass der Um-

wandlungsmechanismus irgend in Mitleidenschaft gezogen werden dürfte.

Die augenblicklich bei Automobilen in Gebrauch befindlichen Bleiakkumulatoren, behauptet Edison, erfüllen diese Bedingung nicht. Sie verlieren allmählich an Wirksamkeit und sind in einigen Monaten völlig unbrauchbar. Die Säure verhindert eine eigentliche mechanische Konstruktion, die chemischen Reaktionen sind kompliziert; sie muss mit grosser Sorgfalt überwacht werden, und zwar mit einer so grossen Sorgfalt, dass sie für den allgemeinen Gebrauch unpraktisch wird. Wird die Zelle auch von genügender Leichtigkeit hergestellt, so geht ihr wiederum die genügende Festigkeit verloren, und sie wird schnell unbrauchbar.

Dagegen hat die Nickel-Eisenzelle bedeutende Vorzüge. Da die Lösung eine alkalische ist, so werden keine der Bestandteile von derselben angegriffen. Die chemischen Reaktionen sind von dem einfachsten Charakter. Die Bedingungen gestatten eine vollkommen mechanische Konstruktion, und die Zelle bleibt sogar unter den ungünstigsten Bedingungen, z. B. wenn ein mit der Behandlung der Zelle nicht Vertrauter dieselbe falsch behandelt, stets intakt. Das Gewicht kann allen Erfordernissen, welche an eine kommerzielle Wagenbeförderung gestellt werden, angepasst werden, und bis jetzt hat man bei einer Batterie, welche über 700 mal geladen und entladen wurde, irgend ein Anzeichen von chemischer Zerstörung der Zelle nicht entdecken können.

Edison hat, wie er selbst sagt, während einer ganzen Reihe von Jahren an diesem Problem gearbeitet. Während der letzten 3 Jahre sind beständig Versuche angestellt worden. Ein Baker-Automobil ist mit einer Batterie von 21 Zellen bei einem Gewicht von 332 Pfd. ausgerüstet worden. Das Totalgewicht mit 2 Mann Belastung betrug 1075 Pfd. Der Wagen legte bei einmaliger Ladung eine Strecke von 62 Meilen zurück, die Steigungen von über 1 : 8 hatte. Am Ende der Fahrt betrug die Geschwindigkeit des Wagens 83% von der ursprünglichen.

Die durchschnittliche Geschwindigkeit auf der ganzen Strecke betrug 11,2 Meilen pro Stunde. Auf einem verhältnismässig ebenen Wege, der durch kurz vorher gefallenen Regen noch feucht und fest war, legte derselbe Wagen 85 Meilen zurück.

Ein weiterer Versuch mit der Nickel-Eisen-Batterie, welcher die Vollkommenheit derselben bewies, wird gegenwärtig an 5 verschiedenen Typen von Automobilen gemacht, die mit diesen neuen Zellen ausgerüstet sind. Die Wagen haben verschiedene Gewichte und legt jeder von ihnen eine Strecke von 5000 Meilen auf Landstrassen zurück bei einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 100 Meilen pro Tag. Wenn diese Versuche zeigen sollten, dass kein Verlust an Kapazität stattfindet und die Batterie keinen mechanischen Schaden erleidet, so kann man wohl annehmen, dass in der That die Lösung des Akkumulatorenproblems einen Schritt vorwärts gekommen ist.

Edison ist der Ueberzeugung, dass durch die neue Batterie auch eine grosse Verbreitung von elektrisch betriebenen Wagen hervorgerufen werden wird, indem auch der weniger begüterte Mann in den Stand gesetzt werden kann, sich ein solches Fahrzeug anzuschaffen. Um den Betrieb indessen gefahrlos und sicher zu gestalten, müssten die Automobile mit stärkeren Zahnrädergetrieben versehen werden, so wie es bei den französischen Automobilen der Fall ist. Vor allem müsste auf eine grosse Stabilität der Wagen geachtet werden. Nach Ansicht Edison's dürften sich 2 Typen von Wagen entwickeln, ein leichter Verkehrswagen und ein schwererer Tourenwagen. R.

## PATENTBESPRECHUNGEN.

**Vorrichtung für elektrochemische und elektrothermische Schmelzarbeiten.** — Emil Grauer in Lauffen a. N. — D. R. P. No. 127833.

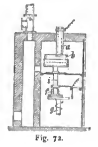


Fig. 72.

Die obere hohle Elektrode *a*, durch welche in bekannter Weise das Schmelzgut der Schmelzzone zugeführt wird, liegt excentrisch über der unteren tiegel- oder scheibenartigen Elektrode *b*. Letztere wird von dem Zapfen *i* getragen, der in dem Lager *f* ruht. Bei Drehung der Welle *g* wird die Elektrode *b* gegenüber der Elektrode *a* derart verschoben, dass immer neue Teile der ersteren unter die Oeffnung der Elektrode *a* zu liegen kommen und mit der durch jene herabgleiten den Beschickung bedeckt werden. Statt der unteren kann auch die obere Elektrode diese kurbelartige Drehbewegung erhalten, und ferner kann der Elektrode ausser jener noch eine Drehbewegung um ihre eigene Achse erteilt werden.

**Elektrolytischer Stromunterbrecher.** — Dr. Arthur Wehnelt in Charlottenburg. — D. R. P. No. 127978. (Zusatz zum Patente No. 120340.)

Die Anode des Wehnelt-Unterbrechers wird mit

einer dünnen Schicht feuerbeständigen Isolationsmaterials, z. B. Porzellan, umhüllt, so dass diese Elektrode kerzenartig abbrennt, und der Draht seine wirksame Länge selbstthätig auf gleicher Grösse erhält.

**Verfahren zur Regenerierung der positiven, aus Bleisuperoxyd bestehenden Polelektrode von Sammlern.** — Josef Hofmann in Berlin. — D. R. P. No. 128033.

Die aus Bleisuperoxyd bestehende positive Polelektrode wird nach Entladung des Sammlers aus dem Sammlergefäss herausgenommen und der Einwirkung einer Lösung von unterchloriger Säure ausgesetzt, die aus einem Hypochlorit, besonders Calciumhypochlorit, durch Zusatz von Säure in Freiheit gesetzt ist. Nachdem in dieser Lösung das Bleisulfat wieder in Bleisuperoxyd umgewandelt ist, wird die positive Polelektrode mit Wasser gut abgespült und wieder in den Sammler eingesetzt. Die negative Polelektrode, welche sich in Elektrolyten auflösen soll, wird, sobald sie verbraucht ist, durch eine neue ersetzt.

**Verfahren zur Herstellung von Silber-, Zinn-, Blei-, Goldniederschlägen unter Benutzung von Aluminium- oder Magnesiumkontakten.** — Elektro-Metallurgie, G. m. b. H. in Berlin. — D. R. P. No. 128318. (Zusatz zum Patente No. 127464.)

Der Angriff des Kontaktmetalles, also des Aluminiums, wird bei den Bädern zur Abscheidung von Silber, Zinn, Blei, Gold, wie nach dem Hauptpatent durch starke Alkalität erreicht; dagegen kann zur Reinerhaltung der Kontaktfläche nicht wie bei den Nickel- und Kobaltbädern ein hoher Gehalt an Alkaliphosphat oder Pyrophosphat zum Ziele führen, sondern es hat sich gezeigt, dass dieser Zweck im vorliegenden Verfahren besser durch Zusatz einer entsprechenden, ziemlich bedeutenden Cyankalimenge oder durch einen Zusatz von diesem im Verein mit Pyrophosphaten oder Phosphaten der Alkalien, und zwar in annähernd gleichen Verhältnissen zu erreichen ist. Ein Ueberwiegen des Cyanalkali ist hierbei nicht nur vorteilhaft, sondern erforderlich, um gute, gleichmässige Niederschläge zu erhalten, und das Auftreten von fleckigen Metallabscheidungen und sonstiger Unregelmässigkeiten ist stets ein Zeichen, dass die im Bade vorhandene Cyankalimenge nicht ausreicht.

**Elektrischer Glasschmelzofen mit treppenförmigem, von Lichtbögen bestrahltem Schmelzkanal.** — Gesellschaft zur Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege, Becker & Co. m. b. H. in Köln a. Rh. — D. R. P. No. 128250.

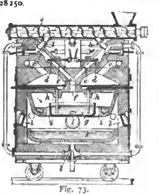


Fig. 73.

Der Glassatz wird durch die Förderschnecke *a* und Füllrohr *b* den Lichtbögen bei *c* und *d* zugeführt. Vier Schmelzkanäle *e* speisen bei *f* das geschmolzene Glas in den Behälter *g*, woselbst es mittelst eines zwischen den Elektroden *h* durch das Glas geführten Stromes durch Widerstandserhitzung geläutert wird. Das geläuterte Glas fliesst durch *i* nach *k* und wird durch *l* entnommen. Die bei *c* und *d* entstehenden brennbaren Gase werden bei *l* zur Beheizung von *k* benutzt.

**Sammlerelektrode, welche aus senkrechten, am oberen Ende an einem gemeinsamen Quersteg befestigten Stäben mit massivem Kern und von diesem strahlenförmig ausgehenden Längslamellen besteht.** — A. Bainville in Nanterre, Frankreich. — D. R. P. No. 128377.



Fig. 74.

Die Elektrode besteht aus mehreren, an ihrem oberen Ende an einem gemeinsamen Quersteg befestigten Stäben mit massivem Kern und strahlenförmig von diesem ausgehenden Längslamellen *b*. Letztere sind in geeigneten Abständen paarweise zusammengedrückt, um Zellen *m* zur Aufnahme von wirksamer Masse zu bilden. Nach ihrer Formierung stellt die Elektrode somit zum Teil eine Planté-, zum Teil eine Faure-Elektrode dar.

**Elektrolytischer Stromunterbrecher.** — Frédéric de Mare in Brüssel. — D. R. P. No. 128392. (Zusatz zum Patente 122295.)

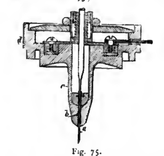


Fig. 75.

Das die Platindrahtanode *a* umgebende Platinfutter *b* wird über dem Platindraht selbst ausgewalzt oder ausgezogen und in den Hals des mit dem Deckelkörper *d* aus einem Stück bestehenden Porzellanröhrchen *c* dicht eingeschliffen, wobei der Platindraht durch die seine Verstellung bewirkende Schraube lediglich in achsialer Richtung unter Ausschluss einer Drehbewegung verschoben wird.

**Verfahren zur elektrolytischen Verkittung von Schleifmaterial.** — Joseph Rieder in Leipzig. — D. R. P. No. 128448.

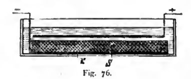


Fig. 76.

Die metallische Kathode *K* ist mit dem gekörnten Schleifmittel *S* bedeckt, welches durch Zusatz von Graphitpulver leitend gemacht worden ist. Die Elektrolyse wird so lange fortgesetzt, bis die einzelnen Körner des Schleifmittels durch Metallablagerungen mit einander und gewünschtenfalls mit der Kathode verbunden sind. Feinkörniges Schleifmaterial kann auch im Elektrolyt schwebend vorhanden sein.

**Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden.** — Friedrich Krauss und Dr. A. Pfaff in Riga. — D. R. P. No. 128512.

Die Rippen der bekannten, auf irgend welche beliebige Art erzeugten Rippenplatten werden zuerst niedergelegt und dann durch einen in einem beliebigen Winkel zu den Rippen und bis zu einer beliebigen Tiefe geführten Schneidstahl unterteilt.

**Schneidwerkzeug zur Herstellung von Sammlerplatten.** — Wilhelm Stockmeyer in Frankfurt a. M. — D. R. P. No. 128608.

Das Werkzeug *c* schneidet Rillen in ein glattes oder vorher mit Verstärkungsrippen versehenes Material; es besitzt hierzu eine der Länge der herzustellenden

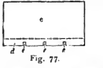


Fig. 77.

Einschnitte entsprechende und mit Aussparungen *e* von der Breite der Verstärkungsrippen versehene Schneide *d* und kann aus einem oder mehreren Stücken bestehen.

**Elektrolytischer Stromunterbrecher mit selbstthätiger Regulierung der Länge der in den Elektrolyten eintauchenden Anodenspitze.** — Friedrich Dessauer in Aschaffenburg. — D. R. P. No. 128740.

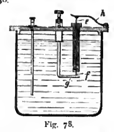


Fig. 78.

Die Anode *e f* wird durch eine Feder *h* ständig gegen eine in der Richtung der Anode verstellbare Anlagefläche *g* gepresst, um eine stets gleiche Länge des vom Elektrolyten berührten Anodenteils *f* zu erzielen.

## ALLGEMEINES.

**Elektrische Kabel als Ursache von Explosionen.** Nach der Zeitschrift »Electrician« haben in London Explosionen in Kabelschächten stattgefunden, die geeignet sind, allgemeine Aufmerksamkeit zu erregen. An der Stromlieferung für London beteiligen sich mehrere Gesellschaften, deren Kabelnetze miteinander nichts gemein haben. Zur Verteilung gelangen die Ströme jedoch, wie in Berlin, durchweg in einem Dreileitersystem, bei dem die beiden sogenannten Aussenleiter, welche gegeneinander eine Spannungsdifferenz von über 200 Volt haben, auf die vollkommenste Weise gegen die Erde isoliert sein müssen. Eines Tages zeigten die Erdschlussanzeiger einer der Gesellschaften eine über das zulässige Mass hinausgehende Belastung, und das Netz wurde zu einer Untersuchung stromfrei gemacht, die jedoch ergebnislos verlief. Bei erneuter Inbetriebsetzung der Leitungen traten jedoch sofort sehr ernste Symptome auf. Die Erdschlussanzeiger standen in wenigen Augenblicken auf 25 Ampère, und es gingen bereits einige Pferdestärken durch Erdschluss verloren. Die Situation begann unheimlich zu werden und erforderte eine erneute Betriebsunterbrechung und Revision der Leitungen. Hierbei erfolgten in zwei Kabelschächten Explosionen von solcher Heftigkeit, dass die eisernen Verschlussdeckel hoch emporgeschleudert wurden. Schon vorher hatten die Arbeiter, durch die Anwesenheit erstickender Gase gezwungen, die Schächte einige Male verlassen müssen. Die Explosion erfolgte jedesmal durch die Grubenlampe. Ueber die Ursache der Gasentwicklung, wie über die Natur der Gase selbst ist man noch nicht unterrichtet. Die naheliegende Annahme, es müsse sich um eine elektrolytische Entwicklung von Knallgas gehandelt haben, ist wenig stichhaltig, da die Kabel in trockenen Röhren liegen. Mit mehr Wahrscheinlichkeit ist die Entstehung des explosiven Gemenges auf eine Verdampfung der Teerprodukte des Isoliermaterials zurückzuführen, doch wird auch diese Erklärung durch Kontrollversuche noch nicht unterstützt.

**Aluminiumfunde in Neusüdwales.** Das Vorkommen von Bauxit, dem für die Aluminiumgewinnung wichtigsten Mineral, in Neusüdwales ist zwar seit dem Jahre 1899 allgemein bekannt; gegenwärtig sind aber so ausgedehnte und reichhaltige Bauxitlager in den Bezirken von Inverell und Emmaville im Norden des Staates, sowie bei Wingells etwa 100 Meilen südlich von Sydney festgestellt worden, dass dadurch Aussichten auf die Begründung einer lohnenden Aluminium-Industrie eröffnet werden. Die Art des Vorkommens ist nach The Electrical Engineer in beiden Fundgebieten die gleiche. Das Bauxitgestein bedeckt meist in ungleichmässigen Schichten die Kuppen kleiner Hügel und findet sich hauptsächlich in der unmittelbaren Umgebung erloschener Krater; seine Farbe variiert von mattgelb bis tiefrot. Eine genaue und systematische Analyse der Fundproben hat noch nirgends stattgefunden; topo-

graphisch sind bisher nur die Bauxitlager bei Emmaville aufgenommen worden. Zur Verhüttung kann das Material leicht auf den bereits vorhandenen Eisenbahnen in die Nähe von Kohlengruben oder Stapelplätzen geschafft werden, oder es können umgekehrt die Kohlen bequem nach den Bauxitlagern befördert werden. Baumaterial für Schmelzhütten steht überall reichlich zur Verfügung. (Kraft u. Licht, Düsseldorf.)

**Eine Dynamo für elektrochemische Arbeiten.** Die elektrische Gesellschaft Holtzer Cabot in Boston (Massachusets) hat eine neue Dynamo konstruiert, welche für elektrochemische Arbeiten, Reduktion und Reinigung der Metalle der Imperial Ore Reduktion Comp. in Boston bestimmt ist. Diese Dynamo kann einen Strom von 3000 Ampères bei 4—8 Volt Spannung liefern. Um eine anormale Erhitzung zu vermeiden, haben die Konstrukteure ihre ganze Aufmerksamkeit auf eine vorzügliche Ventilation gerichtet und ihren Leitungen sehr grosse Querschnitte gegeben; der Anker besteht aus 2 bestimmten Umwickelungen und 2 Kommutatoren. Die Erregung geschieht durch Stromkreise von 110 Volt; die Dynamo macht etwa 450 Touren per Minute. F. v. S.

**Buntfärben einzelner Stellen auf Stahlteilen nach dem Verkupfern.** Nach dem Verkupfern und Polieren mit Stahl, Filzscheibe oder Wollzirkularbürste, überzieht man diejenigen Stellen, welche diese Farbe behalten oder eine andere bekommen sollen, mit Sparlack, der gut trocknen muss, und bereitet sich nun vorerst ein Gemisch von 2 Teilen Grünspan, 2 Teilen Zinnober, 5 Teilen Salmiak und 5 Teilen Alaun, das man mit einem reinen, weichen Pinsel auf die unlackierten Stellen aufträgt und welches den Kupferüberzug hell und dunkelbraun färbt, je nachdem man mehr oder weniger aufträgt. (Kraft und Licht, Düsseldorf.)

## BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

**Lommel, Dr. E. v.,** weil. Professor der Physik an der Universität München. **Lehrbuch der Experimentalphysik.** Achte und neunte neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben von Prof. Dr. Walter König. Mit einem Porträt, 429 Figuren im Text und einer Spektraltafel. Leipzig 1902. Verlag von Johann Ambrosius Barth. Preis 6,40 Mk., geb. 7,20 Mk.

Bereits bei Besprechung der vorigen Auflage haben wir eingehend auf die Vorzüge dieses Werkes hingewiesen. (S. diese Zeitschrift V, 130.) Es möge daher genügen, wenn wir unseren Lesern von dem Erscheinen der neuen, welche durch eine Anzahl neuer Artikel (über Röntgen- und Becquerelstrahlen, über das sprechende Licht, über elektrische Schwingungen, über die neuen Strahlungsgesetze u. s. w.) vermehrt wurde, Kenntnis geben.

**Thorpe, T. E., C. B., L. L. D., F. R. S. Essays in historical chemistry.** London 1902. Macmillan & Co., Limited.

Das Werk enthält eine Anzahl (18) Aufsätze aus dem Gebiete der Geschichte der Chemie. Die meisten enthalten Biographien, nur die drei letzten sind Darstellungen des Entwicklungsganges einzelner chemischer Disziplinen. Die Aufsätze sind meist Reden, gehalten bei Festsitzungen wissenschaftlicher Gesellschaften u. dgl. und sie wurden in diesem Werke lediglich gesammelt. Dieselben werden für jedermann, der sich für die Geschichte der Chemie interessiert, eine willkommene Lektüre sein.

**Gross, Dr. Theodor. Kritische Beiträge zur Energetik.** II. Hermann von Helmholtz und die Erhaltung der Energie. Berlin 1902. Verlag von M. Krayn.

Das grosse Verdienst, das sich Robert Mayer durch die Entdeckung des Prinzipes von der Erhaltung der Kraft erworben hat, ist in späterer Zeit in mannigfacher Weise verschleiert worden, und es hat sich allmählich die Ueberzeugung herausgebildet, als ob Helmholtz der Entdecker dieses wichtigsten aller physikalischen Grundgesetze sei. Der Verfasser des vorliegenden Werkes übernimmt es nun auf Grund eingehender Studien und auf Grund reichlichen Materials, die Verdienste von Helmholtz um das Gesetz von der Erhaltung der Energie auf ihr wahres Mass zurückzuführen. Es gehört wahrlich viel Mut dazu, eingewurzelten falschen Meinungen energisch gegenüber zu treten. Theodor Gross hat diesen Mut gefunden. Er weist nach, wie eigentlich das Verhältnis von Helmholtz zu der Entwickelung der Lehre von der Erhaltung der Energie sich gestaltet hat, und er zeigt, dass durch Beweihräucherung, durch Telegramme, Festreden u. s. w. der wahre Sachverhalt verschleiert worden ist. Diese allgemeinen Erörterungen bilden aber nur den geringsten Teil des Werkes. Der Hauptteil besteht aus Betrachtungen mathematisch-physikalischer Natur, in denen der Nachweis vieler Helmholtz'scher Irrtümer und Fehler mit mathematischer Genauigkeit erbracht wird. Die einzelnen Aeusserungen von Helmholtz werden kritisch beleuchtet und ihre Stellung zu allgemeinen naturwissenschaftlichen Anschauungen, sowie zu physikalischen Grundprinzipien anerkannter Natur wird in ausführlichster Weise erforscht. Das ganze Werk bildet einen wichtigen Beitrag zur theoretischen und praktischen Physik einerseits und zur Geschichte der Physik andererseits.

**Heber, Georg,** Ingenieur für Elektrotechnik. **Elektrizität zum Pflanzenwachstum.** Vortrag etc. gehalten in der elektrotechnischen Gesellschaft zu Leipzig. Mit 10 Abbildungen. Leipzig 1902. Verlagsbuchhandlung Schulze & Co., Langestrasse 28. Preis 1 Mk.

**Jezler, Ch. Die Entwickelung unserer Naturanschauung im XIX. Jahrhundert und Friedrich Mohr.** Vortrag gehalten vor der naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Winterthur am 14. Dezember 1900. Leipzig 1902. Verlag von Johann Ambrosius Barth. Preis 1,20 Mk.

**Carvallo, M. E. L'Electricité déduite de l'expérience et ramenée au Principe des Travaux virtuels.** Scientia No. 19. C. Naud, Editeur, Paris.

**Laurent, H. Sur les principes fondamentaux de la Théorie des nombres et de la Géométrie.** Scientia No. 20. C. Naud, Editeur, Paris.

**Biedermann, Dr. Rudolf. Technisch-Chemisches Jahrbuch 1899.** Ein Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie. Zweiundzwanzigster Jahrgang. Mit 164 in den Text gedruckten Abbildungen. Braunschweig 1902. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn.

Das bekannte Jahrbuch, welches nunmehr in den Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn übergegangen ist, umfasst jetzt das Kalenderjahr, wodurch die Ueber-

sicht, insbesondere über die Patente, ihre Dauer, Erlöschen u. s. w. bedeutend erhöht worden ist. Die Anordnung des Stoffes ist die altbewährte geblieben. Neben der Patentlitteratur wurde die Zeitschriftenlitteratur auf das eingehendste berücksichtigt. Unserem engeren Fachgebiete, der Elektrochemie, ist ein besonderes Kapitel gewidmet, welches in die Unterabteilungen: Stromquellen und elektrische Apparate, Elektrische Oefen, Apparate zur Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen und Elektrochemische Verfahren zerfällt und welches in ausführlicher Darstellung alle wichtigen Neuerungen auf diesem Gebiete während des Jahres 1899 enthält. Wir hoffen, dass das verdienstvolle Werk sich unter dem neuen Verlage zu seinen alten Freunden auch viele neue erwerben möge.

**Erdmann, Prof. Dr. H. Lehrbuch der anorganischen Chemie.** Dritte Auflage, fünftes bis achtes Tausend. Mit 291 Abbildungen, 99 Tabellen, einer Rechentafel und sechs farbigen Tafeln. Braunschweig 1902. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Geh. in Leinen 15 Mk., in Halbfranz 16 Mk.

Wir haben bereits beim Erscheinen der vorigen Auflage ausführlich auf die Vorzüge dieses Werkes hingewiesen (s. diese Zeitschr. VIII, S. 22), und die kurze Zeit, in der nunmehr eine neue Auflage notig wurde, zeigt wohl am besten, wie rasch das Werk sich allgemeinen Anklang verschaffte. Indem wir auf unsere frühere Besprechung verweisen, wollen wir nicht verfehlen, unsere Leser auf das Erscheinen der neuen Auflage aufmerksam zu machen.

---

## PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

### Patent-Anmeldungen.

Kl. 21f. C. 10621. Bogenlichtkohle mit eingesetzten Glühstiften aus lichtemittierenden Stoffen. Fa. C. Conradty, Nürnberg.

Kl. 12n. D. 10736. Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege; Zus. z. Pat. 117949. Friedrich Darmstädter, Darmstadt, Sandbergstr. 14.

Kl. 12g. F. 16085. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azobenzol. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.

Kl. 21c. S. 15178. Verfahren zur Erzielung einer glänzenden Oberfläche auf Kohleteilen. Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21c. L. 16746. Quecksilbervoltameter. Friedrich Lux, Heidelberg, Bergstr. 1.

Kl. 21f. M. 19995. Verfahren zur Beleuchtung mit Vacuumröhren. Moore Electrical Company, New-York.

Kl. 21g. G. 16884. Isolationsröhre für Elektroden von elektrolytischen Stromunterbrechern. Grisson & Co., Hamburg.

Kl. 12h. H. 26146. Verfahren zur Herstellung einer Platinelektrode; Zus. z. Pat. 132588. W. C. Heraeus, Hanau.

Kl. 21h. R. 15674. Elektrischer Ofen zum Zusammenbacken von feinen Erzen und Zuschlägen mit ununterbrochener Beschickung. Marcus Ruthenburg, Philadelphia.

Kl. 21e. A. 8890. Schmelzsicherung mit offen zwischen den Kontakten liegendem Schmelzdrahte. Akt.-Ges. Mix & Genest, Telephon- und Telegraphenwerke, Berlin.

Kl. 21b. K. 22261. Sammlerelektrode ohne Pastung, bestehend aus einer Bleiplatte mit dünnen Rippen oder Lamellen zu beiden Seiten derselben, welche durch Schnitte unterteilt sind. Wilhelm Kranseharr u. Bleiwerk Neumühl Morian & Cie., Neumühl, Rheinl.

Kl. 21c. S. 15997. Regelbarer Flüssigkeitswiderstand. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21f. M. 20432. Elektrische Glühlampe mit zwei Glühfäden. J. Minnigh, Scheveningen.

Kl. 21g. A. 8618. Elektrolyt für Flüssigkeitskondensatoren und elektrische Gleichrichter für Wechselstrom mit Aluminium-Elektroden. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 48a. F. 15408. Herstellungsverfahren von Reproduktionen aller Art, insbesondere für graphische Zwecke durch galvanoplastischen Niederschlag. H. Feith, Cöln-Ehrenfeld.

Kl. 21h. S. 13027. Heizwiderstand in Form einer Spirale aus Metalldraht oder Metallband. Société Anonyme des Anciens Etablissements Parvillée frères & Co., Paris.

Kl. 12n. H. 24762. Verfahren zur Darstellung von Bleihydroxyd und schwerlöslichen Bleisalzen auf elektrolytischem Wege. Dr. Wilhelm Hartmann, Mühlheim a. Rh.

Kl. 21b. B. 29378. Verfahren zur Herstellung einer wirksamen Masse von Sammlerelektroden. Paul Benda, Berlin, Gneisenaustr. 104.

Kl. 21b. G. 15986. Verfahren zur Erhöhung der Leitfähigkeit der wirksamen Masse von Sammlerelektroden etc. A. von Grätzel, Hannover.

Kl. 21h. C. 10137. Ringartiger elektrischer Heizkörper mit auf Glimmerplatten aufgebrachter Metallschicht als Widerstand. Chemisch-elektrische Fabrik Prometheus, G. m. b. H., Frankfurt a. M.-Bockenheim.

Kl. 30f. P. 13457. Hydro-elektrische Massiervorrichtung. Personal Hygiene Co., Chicago.

Kl. 18a. G. 16713. Elektrischer Ofen zum Schmelzen von Eisenschwamm. Charles Grange, Aignebelle.

Kl. 21b. A. 8911. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden; Zus. z. Pat. 123832. Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke, Akt.-Ges. vorm. W. A. Boese & Co., Berlin.

Kl. 21c. E. 8276. Flüssigkeitsanlasser mit einer Vorrichtung zum Kurzschliessen der eingetauchten Elektroden. Elektrizitäts-Akt.-Ges., vorm. W. Lahmeyer & Co., Frankfurt a. M.

### Erteilungen.

Kl. 12h. 136273. Poröse Körper, insbesondere für elektrolytische Zwecke. Charles Combes und Alexandre Bigot, Paris.

Kl. 21h. 136187. Positive Polelektrode. Augusta F. Beyer, Paris.

Kl. 21b. 136497. Elektrode für Primär- wie Sekundärelemente aus einzelnen mit den Flachseiten dicht übereinander liegenden, ebenen Metallstreifen. Ludowic Payrat, Paris.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

# Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.



**IX. Jahrgang. Heft 9. Dezember 1902.**



## EINE NEUE VOLTAMETRISCHE WAGE.

Von Dr. *Heinrich Paweck* und Dr. *Walther Burstyn.*

Schon im Jahre 1856 hat Roseleur, einer der hervorragendsten Meister der Galvanotechnik, ein Instrument für die Werkstätte des Galvaniseurs geschaffen, das bei weitem bequemer und weniger umständlich zu handhaben ist und genauere Resultate giebt, als die primitive alte Methode der separaten Wägung des zu elektroplattierenden Gegenstandes vor und nach der Metallauflage. Diese Roseleur'sche argyrometrische oder metallometrische Wage ist in allen bedeutenderen galvanotechnischen Büchern in den Konstruktionsdetails beschrieben, so dass dahin verwiesen werden kann. Diese Wage hat sich besonders in der Edelmetallplattierung zur Gewichtsbestimmung der Silber- und Goldniederschlage vorteilhaft bewährt und eingebürgert, obgleich heute noch im Kleinbetriebe oft die obenerwähnte primitive Methode angetroffen wird.

Erst vor kurzem teilte Dr. Pfanhauser jun. eine von ihm konstruierte voltametrische Wage mit[1]), bei welcher das Prinzip des Voltameters für die Gewichtsbestimmung bei galvanotechnischen Arbeiten recht glücklich verwertet wurde. Es wurden damit einige der Wage von Roseleur anhaftende Mängel in grösserem Masse behoben; allein beim praktischen Arbeiten mit derselben störten uns immerhin manche Uebelstände, die uns bewogen, eine inbezug auf die exakte Stromunterbrechung, Vermeidung von Unterbrechungsfunken, Genauigkeit der Einstellung u. a. praktisch tadellos funktionierende Konstruktion zu ersinnen, welche aus folgender Beschreibung und Zeichnung ersichtlich ist:

Die eine Schneide *s* des Wagebalkens einer gewöhnlichen Wage (s. Fig. 79; folgende Seite) trägt an Stelle der Wagschale einen Stab *T*, an welchen die negative Kupferplatte $Cu_1$ gehängt wird; ihr gegenüber steht im Kupferbade der voltametrischen Zelle die fixe Kupferplatte $Cu_2$. Zur Weiterleitung des elektrischen Stromes von der Wage dient ein Kupfer- oder Nickelstift *K*, der in den feststehenden vernickelten Quecksilbernapf *n* eintaucht. Ausserdem trägt der Stab *T* einen Platinkontakt, welcher der ebenfalls mit Platin versehenen Kontaktschraube *c* gegenübersteht, dieselbe aber erst in der Gleichgewichtslage der Wage berührt.

Der Elektromagnet *M* (von ca. 3 cm Spulendurchmesser) trägt 2 Wicklungen, $w_1$ und $w_2$, deren magnetisierende Wirkungen sich aufheben, wenn beide von Strom durchflossen werden.

---

[1]) Zeitschr. f. Elch. VII. p. 923; 976; 1070; Wilhelm Pfanhauser: Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierung. 4. Aufl. 1900, p. 444 ff.

Der Anker *a* des Elektromagnets vermittelt im angezogenen Zustande den Kontakt zwischen den Stromschlussfedern $f_1$ und $f_2$, welche ihn vom Magnet abzureissen streben.

Die Wirkung der Einrichtung ist folgende:

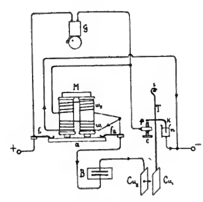



Fig. 79.

+ und — sind die Pole der Batterie oder elektrischen Maschine; der Hauptstrom fliesst von + über $f_1$, den Anker *a*, welchen man bei Beginn der Arbeit an die Federn andrückt, worauf er sofort vom Elektromagnet bleibend festgehalten wird, über $f_2$, durch das galvanische Bad *B*, die voltametrische Zelle, über *T*, *K* und *n* nach —.

Der Anker *a* wird, solange das Bad in Thätigkeit sein soll und die auf die zweite, in der Zeichnung nicht ersichtliche, Wageschale aufgelegten Gewichte schwerer sind, als der Niederschlag auf der negativen Kupferplatte $Cu_1$ der voltametrischen Zelle, vom Magnete angezogen gehalten, da nur durch $w_1$ (von + über den Anker durch $w_1$ nach —) Strom fliesst.

Sowie die Gleichgewichtslage der Wage erreicht ist, findet Berührung der Platinkontakte bei *p* statt, es fliesst jetzt auch durch $w_2$ Strom, der Elektromagnet lässt *a* los, und der ganze Strom ist momentan bei $f_1$, $f_2$ unterbrochen, solange, bis man z. B. durch Hinzulegen von Gewichten auf der einen Wageschale die Platinkontakte wieder von einander entfernt und den Anker, der an einem Hebel oder einer Kette befestigt ist, wieder andrückt.

Durch die Berührung der Platinkontakte wird gleichzeitig ein besonderer Stromweg über die elektrische Glocke *G* geschlossen der, wie aus der Schaltung ersichtlich, im Gegensatz zu den anderen Stromwegen durch das Abfallen des Ankers nicht unterbrochen wird, so dass die Glocke dann dauernd läutet.

Zur Vermeidung der lästigen Efflorescenz der Kupfervitriollösung im Voltameter überschichten wir dieselbe mit einer geringen Menge Paraffinöl.

Im Vergleiche mit der Wage von Dr. Pfanhauser jun. ergeben sich die Vorteile, dass die Schneiden der Wage keinen Strom führen, die Unterbrechung des Stromes selbst bei grossen Stromstärken sicher und plötzlich geschieht und keine Unterbrechungsfunken an empfindlichen Kontaktstellen (Quecksilber) auftreten, sodass die Einstellung präzise vorgenommen werden kann. Diese Vorteile haben wieder eine grössere Genauigkeit der Wägungen zur Folge.

## ÜBER DIE BEURTEILUNG VERZINKTER EISENWAREN.

Von *Carl Richter*. (Fortsetzung.)

In der Telegraphenpraxis ist diese Vorschrift etwas abgeändert worden. Als Lösung wird eine solche von 1 Teil Kupfervitriol und 5 Teilen Wasser angewendet, in welcher manche ein 7 maliges, andere ein 8 maliges Eintauchen vorschreiben. Es ist nicht ausgeschlossen, dass sich solche Eintauchmethoden auch für eine rationelle Bestimmung der Verzinkungsstärke werden nutzbar machen lassen. Allerdings müssten dann die Temperatur und alle in Betracht kommenden Verhältnisse genau festgestellt werden.

Die Durchschnittsdicke der Zinküberzüge variiert von 0,006 bis 0,16 mm. Grössere Unterschiede kommen bei der lokalen Dicke vor.

Ist D die Durchschnittsdicke, $\Delta_g$ die grösste, $\Delta_k$ die kleinste lokale Dicke der

Verzinkung eines Gegenstandes, so kann man das Verhältnis

$$\frac{\Delta_g - \Delta_k}{D}$$

als seinen Unvollkommenheitsgrad hinsichtlich der Dicke bezeichnen.

Statt der Dicke wird häufig auch angegeben, wie viel Gramm Zink pro $m^2$ Fläche enthalten sind, durch welche Angabe das spezifische Gewicht eliminiert ist.

Bezeichnen wir letzteres für Zink allgemein mit $\sigma$, so entsprechen:

$\sigma \frac{\text{Gramm}}{m^2}$ einer Dicke von 0,001 mm und

speziell $7 \frac{\text{Gramm}}{m^2}$ einer Dicke von 0,001 mm.

Bezüglich der anzuwendenden Plattierungsstarke sagt Dr. Haber*): »Allen Anforderungen ist genügt, wenn das Grundmetall erst dann zum Vorschein kommt, wenn der Gegenstand am Ende seiner natürlichen Benutzungsdauer angelangt ist.«

Diesen Grad der Haltbarkeit müssen wir auch für die Verzinkung als den anzustrebenden bezeichnen. In Wirklichkeit wird aber das Deckmetall, als äussere Schicht, allen Angriffen zuerst ausgesetzt sein und dementsprechend auch früher eine Abnutzung erleiden als das Grundmetall, welches nicht früher zerstört werden kann, bevor nicht die schützende Decke durchbrochen ist.

Wenn es sich also um die Haltbarkeit handelt, so müsste wohl stets in Erwägung gezogen werden, ob die Zinkdecke den vorhandenen Einwirkungen zu widerstehen vermag; denn nur wenn dies der Fall ist, wird sie einen wirklichen Schutz bilden können. Obwohl dies hinreichend klar erscheint, sind mir doch Fälle vorgekommen, wo man von der Verzinkung Eigenschaften verlangt hat, die ihr unmöglich zukommen können.

Bei jenen Objekten, wo solche Angriffe nicht zu befürchten sind, wird man es als einen Vorzug der galvanischen Methode betrachten, dass sich, bis zu hauchdünnen Ueberzügen herab, die Verzinkungsstärke den jeweiligen Anforderungen genau anpassen lässt. Ich glaube, dass dieser Umstand der weiteren Einführung der Elektroplattierung des Zinks wesentlich zu statten kommen dürfte. Sobald nämlich die Konsumenten von dem, nur bedingungsweise gerechtfertigten Verlangen nach starken Verzinkungen Abstand nehmen und ihre Wünsche dem Zweck anpassen würden, dürften die Fabrikanten von verzinkten Waren in die Lage kommen, Preisunterschiede eintreten zu lassen. Es möge erwähnt werden, dass man auch bei der Heissverzinkung bestrebt ist, die Verzinkungsstärke herabzusetzen und zwar nicht allein wegen der Zinkersparnis, sondern weil die Erfahrung vorliegt, dass stärkere Zinküberzüge beim Biegen leicht abblattern.

Die Oberfläche ist bei heissverzinkten Waren glatt und bildet, entsprechend der Krystallisation des Zinks beim Erstarren, ein grossstrahliges Moirée. Bei minder sorgfältiger Herstellung finden sich auf derselben falten-, tropfen- oder schaumartige Ansätze, geschlossene und geöffnete Blasenräume, sowie anhängende Fremdkörper. An jenen Stellen, wo ein Abstreifen des Zinküberschusses nicht stattfinden konnte, sind solche Oberflächenbildungen in der Regel vorhanden.

Die elektrolytischen Niederschläge zeichnen sich durch grosse Gleichmässigkeit aus mit zahlreichen Abstufungen der Rauhigkeit bis zur vollkommensten Glätte. Die Rauhigkeit ist durch eine krystallinische Beschaffenheit des Niederschlages bedingt, welche der Oberfläche, je nach dem Grad dieser Eigenschaft, ein sammtartiges oder nur ausserordentlich feines mattes Aussehen verleiht, was sich auch beim Angreifen kund giebt.

Von speziellen Oberflächenbildungen findet man, wenn wir von dem Vorhandensein von Zinkschwamm und losen Ablagerungen absehen, stellenweise mehr oder weniger hervortretende Liniierungen, welche in der Regel in Ebenen verlaufen, die während der Bildung des Niederschlages Vertikalebenen waren, sogenannte Konzentrationsstreifen, hervorstehende grössere oder kleinere rundliche Gebilde (Warzen), solche von mehr eckiger Form (Knospen und Zacken) und längs der Kanten mehr oder weniger glatte Verstärkungen (Wülste). Die drei letztgenannten Erscheinungen werden zu den Fehlern gerechnet, obwohl kleinere Warzen durch ganz geringe Verunreinigungen des Bades leicht entstehen können. Hierzu kommen noch die durch eine kathodische Gas-Entwicklung hervorgebrachten Erscheinungen: rundliche näpfenartige oder nach oben strichförmig auslaufende kleinere Vertiefungen (Gasnarben) oder bloss die Anfänge derselben (Glasflecke), schliesslich sehr feine, oft nur mit der Lupe wahrnehmbare, mehr oder weniger zahlreiche nadelstichartige Löcher (Gasstiche).

Die Textur der auf schmelzflüssigem Wege erhaltenen Ueberzüge ist krystallinisch, die der elektrolytischen äusserst fein krystallinisch bis dicht.

*) Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage.

2. und 3. Die Farbe und der Glanz.

Die heiss verzinkten Gegenstände haben in frischem Zustand die bekannte weisse, ins Bläulichgrau neigende Farbe des metallischen Zinks und an jenen Stellen, wo unter Aufstreuen von Salmiak ein Abstreifen stattfand, einen starken, dem Quecksilber ähnlichen Metallglanz. Faltige und schaumige Stellen sind gewöhnlich dunkel und matt. In ziemlich kurzer Zeit wird die Oberfläche trübe, es bleibt aber anfangs immer noch ein gewisser Metallschimmer zurück, der erst später vollständig verschwindet.

Die elektroplattierten Waren zeigen hinsichtlich obiger Eigenschaften grössere Unterschiede.

Die Farbe wechselt von Grau bis Silberweiss. Jede dieser Nüancen kann dabei einen mehr oder weniger bläulichen Ton besitzen, doch kann ein solcher auch vollständig fehlen. Auch bräunliche und gelbliche Anflüge können sich aus unreineren Bädern bilden. Die krystallinischen Oberflächen schillern im Sonnenlicht, von der Nähe besehen, in vorwiegend rötlichen und meergrünen Farben, während vollkommen glatte Oberflächen das Licht in der Farbe des Zinks reflektieren.

Der Glanz variiert von vollkommener Mattigkeit bis zum stark durchschimmernden Metallglanz, der sich stellenweise dem vollkommenen Metallglanz nähert. In der Regel ist letzterer aber nur dort vorhanden, wo er durch Reibungen an anderen Gegenständen, Kratzen, Polieren etc. absichtlich oder zufällig hervorgerufen wurde.

Die helleren Varietäten der galvanischen Zinkniederschläge unterscheiden sich im frischen Zustand sehr vorteilhaft von den Produkten der Heissverzinkung, und es wäre wünschenswert, ein Mittel zu besitzen, ihnen dieses Aussehen zu erhalten.

Die Methode von Cowper-Coles, den galvanisch verzinkten Gegenständen die matte Oberfläche durch Verstopfen der Poren mittelst Eintauchen in ein Metall mit niedrigerem Schmelzpunkt als Zink zu benehmen, ist wohl für die Praxis nicht verlockend.

4. Die Härte.

Zink ist bekanntlich ein weiches Metall, welches mechanischen Abnutzungen leicht unterliegt. Wenn beispielsweise mit Flüssigkeiten feste Teilchen (Sand, Schlamm etc.) über verzinkte Flächen geführt werden, welche eine grössere Härte als Zink besitzen, wird ein rascher Verschleiss des Zinküberzuges die Folge sein. Die Härteunterschiede zwischen elektrisch- und heissplattierten Zinkflächen dürften kaum in Betracht kommen.

5. Die Kontinuität.

Dies ist jene Eigenschaft der Plattierung, welche besagt, ob der Ueberzug eine geschlossene Fläche über dem Grundmetall bildet oder ob derselbe grössere oder kleinere Partien desselben (Eisenflecke) unbedeckt lässt. Die Kontinuität ist also an allen jenen Stellen gestört, wo die Oberflächenform Vertiefungen besitzt, welche bis auf das Grundmetall reichen. Auch jene Fälle, wo sich, wie etwa in Vertiefungen, pulverförmiges Zink abgesetzt hat, sind hierher zu rechnen. Solche Unterbrechungen des Zusammenhanges finden sich sowohl bei elektrolytischen Produkten, wie bei jenen der Heissverzinkung. Dieselben werden hervorgerufen durch feste, flüssige oder gasförmige Fremdkörper, welche während der Bildung des Metallüberzuges auf der Eisenoberfläche haften, dort die Zinkablagerung verhindern und nach Beendigung der Verzinkung entweder dort verbleiben (Fett) oder ihre Stelle verlassen (Gase, feste Körper). Eisenflecke können auch nachträglich entstehen durch Abspringen des Niederschlages bei mangelhafter Verbindung desselben mit dem Grundmetall oder durch mechanische oder chemische Angriffe. Diese Erscheinungen müssen, soweit sie auf die Herstellung zurückführbar sind, als Fehler betrachtet werden, welche darauf hindeuten, dass auf die Reinigung der Eisenoberfläche nicht die erforderliche Sorgfalt verwendet wurde.

6. und 7. Dehnbarkeit und Festigkeit.

Die Festigkeitsangaben für gegossenes Zink sind sehr verschieden, was unzweifelhaft mit der gröberen oder feineren Textur zusammenhängt, welche durch die Giesstemperatur und die Raschheit der Abkühlung bedingt ist.

Man findet Bruchbelastungen von 4, 5,5 und 8,8 kg/mm², der Elastizitätsmodul beträgt 9000—9500 kg/mm², der Gleitmodul 3560 kg/mm², die Belastung an der Elastizitätsgrenze etwa 1.5 kg/mm². Bei Walzzink kann die Bruchbelastung bis 19 kg/mm² für Zug und 10 kg/mm² für Druck steigen, während der Elastizitätsmodul auf 1500 kg/mm² herabsinkt.

Ueber die bezüglichen Eigenschaften jener Metallhäutchen, welche die Zinkplattierungen bilden, fehlen jegliche Angaben.

(Schluss folgt.)

# ELEKTROLYTISCHE LÄUTERUNG ZUSAMMENGESETZTER METALLE.

Von *T. Ulke.*

Die Kunst der Läuterung zusammengesetzter Metalle, deren praktische Durchführung den grössten Fortschritt der angewandten Metallurgie bedeutet, bezieht sich auf Legierungen von zwei oder mehr Metallen, von denen jedes in solchen Mengen vorhanden ist, dass es einen wesentlichen Bestandteil einer derartigen Legierung ausmacht, und die von bloss unreinen, rohen Metallen, wie silberhaltiges Kupfer, Rohnickel und Rohsilber oder Münzgold, wohl zu unterscheiden sind.

Der Beginn der Kunst der elektrolytischen Läuterung unreiner Metalle datiert aus dem Jahre 1865, als James Elkingtons erstes englisches Patent ausgefertigt wurde und sein Verfahren in einer kleinen elektrolytischen Anlage bei Pembrey Anwendung fand. Diese Läuterungsmethode hat sich zu einer ungeheuren Industrie entwickelt, die mehr als drei Viertel der Kupferproduktion der Welt und auch einen sehr beträchtlichen Teil des jährlich gewonnenen Silbers und Goldes beherrscht.

Die Entwicklung der Kunst, zusammengesetzte Metalle auf elektrischem Wege zu läutern, ist hingegen jüngeren Datums.

Der erste Versuch, auf elektrischem Wege gesondert mehr als ein Metall einer Legierung abzuscheiden und dabei derartige Substanzen in mehr oder weniger kontinuierlicher Weise zu läutern, ist wohl von Emil André gemacht worden, der ein deutsches Patent (No. 6048, 1. November 1877) auswirkte. André's Verfahren bezieht sich hauptsächlich auf Nickelkupfer und besteht, in aller Kürze, darin, dass man derartige Substanzen in Platten giesst, dieselben als Anoden in saurer Lösung aufhängt und elektrolytisch das meiste Kupfer auf Kathodenplatten aus Kupferblech niederschlagen (sich absetzen) lässt; schliesslich lässt man den Rest des Kupfers sich auf ebensolchen Platten abscheiden, indem man die Nickelkupfer-Anoden durch Kohlenelektroden ersetzt, eine Abscheidung, die notwendigerweise unter wechselnden und deswegen meiner Meinung nach, industriell undurchführbaren chemischen und physikalischen Bedingungen erfolgt; hierauf entfernt man die so von Kupfer befreite ganze Lösung und gewinnt aus ihr das darin enthaltene Nickel, nachdem man etwa vorhandenes Eisen entfernt und sie ammoniakalisch gemacht hat, indem man auf elektrolytischem Wege das Nickel an geeigneten Kathoden bei Verwendung von Anoden aus gewöhnlichem Eisen oder Zink abscheidet. Dieses Verfahren wurde in Deutschland versucht, aber wieder aufgegeben.

Die Firma Basse und Selve, in Altena, erwirkte ein deutsches Patent, datiert vom 22. Dezember 1891, für ein Verfahren einer doppelten Elektrolyse und gleichzeitiger Abscheidung von Nickel, Eisen, Kobalt und Zink, bei dem in der Hauptsache folgende Stufen zu unterscheiden sind:

Zu der neutralen oder schwach saueren Lösung von Salzen der betreffenden Metalle fügt man eine genügende Menge von irgend welcher organischen Substanz, wie Weinoder Citronensäure, Glycerin oder Dextrose, welche es verhindert, dass sich Oxyde von obigen Metallen mit Alkalien niederschlagen, giebt dann konzentrierte Natron- oder Kalilauge in geringem Ueberschuss hinzu und elektrolysiert diese alkalische Lösung.

Bei einer Stromdichte von 0,3 bis 1,0 Ampères pro qdcm sollen Eisen, Kobalt und Zink sich an der Kathode abscheiden, während alles oder fast alles Nickel in Lösung bleibt. Letztere wird nun weggenommen und mit genügend Ammoniumkarbonat behandelt, um alle freie Lauge in Natrium- oder Kaliumkarbonat zu verwandeln; die so erhaltene Lösung wird zwecks Gewinnung von metallischem Nickel elektrolysiert.

Prof. P. de P. Ricketts' U. S. Patent No. 514 276 vom 6. Februar 1894 bezieht sich auf die elektrolytische Trennung von Nickel und Kupfer und schützt ein Verfahren, das in der Elektrolyse von Lösungen dieser Metalle nach Zufügung von Alkalisulfaten besteht. Während das Kupfer an geeigneten Kathoden sich absetzt, soll das Nickel im Elektrolyten sich niederschlagen und auf dem Boden der elektrolytischen Tröge ansammeln, u. z. in der Form von Doppelsalzen von Nickel und Alkali, welche Salze sich um so leichter aus der Lösung abscheiden, je saurer dieselbe wird.

Der verstorbene Dr. Carl Hoepfner erhielt ein britisches Patent, No. 11 307, angenommen

am 8. Juni 1895, für Behandlung von Nickellegierung. Die darin enthaltenen Metalle werden vermittelst Cuprichlorid aufgelöst, welches die Schwefelmetalle lösen soll und dabei selbst zu Cuprochlorür reduziert wird. Diese Lösung von Cuprochlorür wird in einem Bade zersetzt, in dem zwischen den Elektroden ein Diaphragma angebracht ist; ihr Kupfer wird an den Kathoden niedergeschlagen. Die Lösung, aus der alles Kupfer entfernt worden ist, wird sodann von Eisen und allen Metallen befreit, die negativer sind als Nickel und Kobalt, und schliesslich werden letztgenannte Metalle entweder auf elektrolytischem oder auf chemischem Wege gefällt.

Prof. Alexander Classen in Aachen trennt Kupfer von Nickel, indem er zu der Lösung dieser Metalle soviel Ammoniumoxalat hinzugiebt, dass ein Doppelsalz gebildet wird, und dann die erwärmte Lösung elektrolysiert, die durch Beimengung von Oxal-, Wein- oder verdünnter Salpetersäure sauer erhalten wird. Die Spannung an den Elektroden muss innerhalb der Grenzen von 1 bis 1,3 Volt erhalten werden. Nach Abscheidung des ganzen Kupfers kann das Nickel aus der Lösung ausgefällt werden, indem man diese neutralisiert, einen geringen Ueberschuss an Ammoniumoxalat hinzufügt und einen Strom von mindestens 3 Volt durch die Lösung schickt. Classen's Verfahren würde für industrielle Ausnutzung zu kostspielig sein, in Anbetracht des teueren Reagenzmittels und der kostbaren dabei verwandten Platinanoden.

Im »Engineering and Mining Journal« vom 30. Januar 1897, Seite 114, schlug ich folgende Methode vor, um gesondert auf elektrolytischem Wege Nickel und Kupfer aus bessemerisiertem Rohstein oder Nickelkupfer-Legierungen zu gewinnen:

Das im Grossen und Ganzen metallische Material, welches sowohl Kupfer als Nickel und auch Edelmetalle enthält, wird in Anoden gegossen und in eine schwefelsaure Lösung dieser Metalle gegenüber von Kathoden aus Kupferblech gehängt; man elektrolysiert es, wie dies bei der Läuterung des Kupfers üblich ist, wobei alles Gold, Silber und Platin, das ursprünglich in den Anodenplatten vorhanden ist, im Anodenrückstand oder Erzschlamm gewonnen und besonders geläutert wird.

Nachdem der grösste Teil des Kupfers aus der Lösung in den Trögen abgeschieden ist, wird der Rest in besonderen Trögen vollständig ausgeschieden, indem man zu der abgenommenen nickelreichen Lösung gerade soviel Natriumsulfid fügt, dass alles Kupfer gefällt wird, oder indem man die Lösung durch ein Filter aus Nickelsulfid gehen lässt, wie dies von Dr. C. Whitehead vorgeschlagen worden ist, wobei das Nickel durch Kupfer verdrängt wird und in Lösung geht.

Die filtrierte Nickellösung ist nunmehr frei von Kupfer und kann nach erfolgter Neutralisierung oder, nachdem man sie ammoniakalisch gemacht hat, mit Graphit- oder Gaskohlenelektroden elektrolysiert und das Nickel in dicken Blättern an Kathoden aus Nickelblech abgeschieden werden.

Im vergangenen Jahre hat Dr. W. Borchers in Aachen angeregt, den gewöhnlichen Nickelkupferstein ebenso wie den bei Sudburg in Canada produzierten zu behandeln, u. zw. in folgender Weise:

Der Rohstein wird durch Schmelzen oder Zementieren angereichert, zu Anoden ausgegossen, in sauerer Lösung geeigneten Elektroden gegenüber aufgehängt und der grösste Teil des Kupfers in gewöhnlicher Weise abgeschieden; die elektrolytische Lösung wird dann in besondere Tröge überführt, wo der Rest an Kupfer durch Abfalleisen ausgefällt wird; die nunmehr so ziemlich kupferreine Lösung, die noch Nickel und Eisen enthält, wird nach Zufügung von Ammoniumsulfat durch Verdampfen konzentriert, worauf die Doppelsalze von Nickel und Eisen besonders gewonnen werden; ersteres fallt namlich bei einer Konzentration der Lösung, welche 20° bis 28° Baumé entspricht, aus, während letzteres erst auskrystallisiert, wenn eine Konzentration von 30° Beaumé erreicht ist.

Auf diese Weise wird eine Trennung des Eisens vom Nickel erzielt und kann letzteres durch Elektrolyse aus dem Nickelammonium-Doppelsalze gewonnen werden. Dieser Prozess wird nach Dr. Borchers' Angabe augenblicklich geprüft.

H. A. Frasch in Hamilton, Canada, erwirkte im Laufe der Jahre 1901 und 1902 mehrere U. S. Patente, die sich auf die elektrolytische Trennung und Gewinnung von Nickel und Kupfer beziehen.

Nach der Beschreibung im »Engineering und Mining Journal« vom 8. Sept. 1900 besteht Frasch's Verfahren in seiner Anwendung auf Kupfernickelstein hauptsächlich in der Elektrolyse einer Soollösung, wobei eine Lösung von Natronlauge in der Kathodenabteilung eines geteilten elektrolytischen Troges und Chlor in der Anodenabteilung, wo der Nickelkupferstein angebracht ist, gebildet wird, indem die in letzterem ent-

haltenen Metalle sich auflösen und Chloride bilden.

Das Kupfer in der so erhaltenen Lösung wird elektrolytisch gewonnen, das Nickel wird von Kobalt, Eisen und den noch vorhandenen Spuren Kupfer als Nickelammonium-Doppelsalz getrennt, während die Alkalilauge aus der der Kathodenabteilung entnommenen Lösung als Nebenprodukt gewonnen wird. Der grob zerstossene Rohstein wird direkt auf eine Schicht Kohlensubstanz in die Anodenabteilung des Troges eingeführt und mit einer dünnen Lage Sand bedeckt, was eine gute Scheidewand für die Trennung der schliesslichen Lösungen von Natronlauge und Metallchloriden abgeben soll. Der Trog wird nun mit Soole gefüllt und diese elektrolysiert; die in der Anodenabteilung erhaltene Metalllösung und die alkalische Lösung in der Kathodenkammer werden durch frische Salzlösungen fortdauernd ersetzt.

Wenn man festgestellt hat, dass der Nickelkupferstein am Boden des Troges genügend behandelt worden ist, damit man ihn von dem festen Rückstand entfernen muss, wird die obere Sandschicht herausgenommen und gewaschen, um wieder benutzt zu werden, während die ganz oder teilweise ausgelaugte Substanz entfernt wird.

Hoepfner's und Frasch's Verfahren sind beide im vergangenen Jahre in Hamilton (Canada) in kleinem, industriellem Massstabe geprüft worden, haben jedoch noch keine praktische Bedeutung erlangt.

D. H. Browne in Cleveland, Ohio, erwirkte ein canadensisches Patent, No. 74 401, vom 14. Jan. 1902; dasselbe ist eine Neuerteilung des Patents No. 69 729, vom 21. Dez. 1900, welches der »Canadian Copper Co.« erteilt worden war, und das im wesentlichen darin besteht, dass Anoden aus der Nickelkupfer-Legierung in einer Lösung der Nickel- und Kupferchloride aufgehängt werden und dass Kupfer aus letzteren an Kupferkathoden abgeschieden wird, wobei die Lösung durch einen Schrotturm zirkuliert, welcher Bruchstücke oder Körner von dem zu behandelnden bessemerisierten Rohstein oder der Legierung enthält, in Berührung mit einer Salzlösung und dem in einem späteren Stadium des Prozesses entwickelten Chlor, so dass noch weitere Mengen von Cupro- und Nickelchlorid gebildet werden; schliesslich wird diese Lösung nach den Kupferabscheidungströgen zurückgeführt. Wenn der grösste Teil des Kupfers so gewonnen ist, wird die nunmehr nickelreiche, jedoch kupferarme und eisenhaltige Lösung von letzterem Metall durch Ammoniak und auch von Kupfer befreit, wenn auch das Patent nicht angiebt, wie dies in der Praxis ausgeführt wird; die Chloridlösung wird elektrolysiert zwecks Gewinnung des metallischen Nickels, u. zw. mit in einer hermetisch verschlossenen Wasserkammer enthaltenen Kohlenanoden und gegenüber aufgehängten Kathoden aus Nickelblech, während das entwickelte Chlor abgeleitet und in einen Schrotturm geführt wird, wo es weitere Nickel- und Kupfermengen von dem gerade behandelten Material auflöst.

Wenn ich nicht irre, wird dieses Verfahren seit einiger Zeit in einer Anlage bei Cleveland, Ohio, angewandt; daselbst werden augenblicklich monatlich 8 bis 15 Tonnen elektrolytisches Nickel produziert.

(Schluss folgt.)

## DIE AKKUMULATOREN FÜR ELEKTROMOBILEN AUF DER INDUSTRIE- UND GEWERBE-AUSSTELLUNG ZU DÜSSELDORF.

Von *Hans Dominik.*

In grösserer Menge finden sich in der Industrie- und Gewerbeausstellung Traktions-Akkumulatoren seitens der Akkumulatoren-Firmen ausgestellt. Einzelne der ausstellenden Firmen haben auch weiter Gelegenheit gefunden, ihre Zellen in mehr oder minder forciertem Betriebe vorzuführen, ein Umstand, der von einiger Bedeutung ist, da man nach einer einfachen Besichtigung einer neuen Zelle kaum ein Urteil über ihre wirkliche Leitungsfähigkeit und Brauchbarkeit fällen kann.

Allgemein zeigen die ausgestellten Traktions-Akkumulatoren eine bemerkenswerte Uebereinstimmung in gewissen grundlegenden Konstruktionsprinzipien. Gegenüber der verwirrenden Mannigfaltigkeit, die sich noch

vor kurzem auf dem Gebiete der Traktions-Akkumulatoren zwischen verschiedenen Typen bemerkbar machte, ist diese Uebereinstimmung bedeutungsvoll. Sie darf als Kennzeichen dafur gelten, dass man sich einem einigermassen vollkommenen Typus nahert und in der Hauptsache die bestmögliche Konstruktion gefunden hat. Etwas Aehnliches hat man beispielsweise vor Jahren im Fahrradbau erlebt, wo alle Fabriken unter Aufgabe der eigenen, recht phantastischen Lyra- und Kreuzgestelle schliesslich zum Humbertrahmenbau übergingen. Etwas Gleiches hat sich später im Dynamomaschinenbau ereignet, wo für Gleichstrommaschinen wenigstens die einfache Aussenpoltype mit Trommelanker so gut wie ausnahmslos ausgeführt wurde.

Für Traktions-Akkumulatoren besteht dieses gegenwärtig bereits den Erzeugnissen mehrerer Firmen Gemeinsame in einer Aufstellung der negativen Platten auf angegossenen seitlichen Bleifüssen derart, dass der Raum direkt unter ihnen frei bleibt und sie von einer sich dort etwa bildenden Oxydschlammschicht nicht berührt werden. Weiter werden ausnahmslos die positiven Platten so hoch gehängt, dass sie keine Berührung mit dem Boden haben. Auf diese Weise ist auch hier jeglicher Zusammenhang der wirklich noch wirksamen Masse mit am Gefässboden lagernden abgefallenen Teilchen ausgeschlossen. Die Bildung von Lokalströmen, welche stellenweise Totalentladungen in den Platten und weiter ein Krummwerden derselben zur Folge haben können, ist daher unmöglich gemacht, und abgesehen vom besseren Wirkungsgrad eine höhere Lebensdauer der Platte selbst gewonnen. Um weiter einen Kurzschluss zwischen positiven und negativen Platten durch Brocken herausgefallener Masse, welche sich zwischen den Platten klemmen könnten, zu vermeiden, wird ziemlich allgemein die Anwendung perforierter, gewöhnlich noch irgendwie gewellter oder gerippter Hartgummiplatten zwischen den Elektroden beliebt. Trotzdem dadurch der leitende Säurequerschnitt recht bedeutend verringert wird, wächst der innere Widerstand der Zellen nur unerheblich. Es ist dies wohl daher zu erklären, dass der hauptsachlichste Teil des inneren Widerstandes durch den Uebergangswiderstand zwischen der Platte und der Säure selbst gebildet wird. Da die benetzte Plattenflache durch die Hartgummibleche in keiner Weise verkleinert wird, so ist die geringe Widerstandszunahme bei Anwendung derselben erklärlich.

In konstruktiver Beziehung sucht man ferner die Platten gegen die unvermeidlichen Erschütterungen und Stösse beim Automobilbetrieb nach Möglichkeit durch federnde Aufhängung und kompakte Ausführung zu schützen. In elektrischer Beziehung ist eine möglichst hohe Kapazität pro Kilogramm Plattengewicht erwünscht. Diesem Bestreben stehen zwei andere Faktoren entgegen. Einmal wird verlangt, dass der innere Widerstand derartig gering sei, dass auch bei momentanen starken Stromentnahmen kein nennenswerter Stromabfall auftritt. Diese Forderung bedingt die Anwendung eines ziemlich kräftigen Stromsammlers aus massivem Blei in der aktiven Masse. Elemente, welche aus kompakten Superoxydblöcken bestehen und nur schwache metallische Bleirahmen oder -Netze für die Stromabnahme enthalten, zeigen natürlich bei stärkerer Stromentnahme einen erheblichen Spannungsabfall, da Bleisuperoxyd ein weniger guter Leiter ist. Allgemein sind daher für die in Düsseldorf ausgestellten Akkumulatoren entweder Grossoberflächenplatten oder doch sehr starke Gitter zur Anwendung gekommen. Natürlich ist bei diesen eine Kapazität, wie man sie mit Superoxydblöcken erreichen kann, nicht zu erwarten.

Ferner wirken auch die berechtigten Anforderungen an die Lebensdauer einer allzu weit getriebenen Kapazität entgegen. Baut man Rekordbrecher im Stile unserer amerikanischen Vettern, so wird man natürlich die Kapazität auf die Spitze treiben, man wird zu Werten von 20 oder gar 25 Ampèrestunden pro Kilogramm Plattengewicht kommen, aber für eine wirtschaftliche Praxis wenig beweisen. Hat man dagegen, wie dies beispielsweise mit den Kölner Akkumulatorenwerken der Fall ist, den Elektromobildroschkenbetrieb einer Grossstadt in eigener Regie, so wird man die wirtschaftlichen Momente auf das sorgfältigste berücksichtigen und Traktions-Akkumulatoren herstellen, welche nicht allein durch eine hohe Kapazität sich auszeichnen, sondern ebenso auch bei ungünstigsten Verhältnissen eine hohe Lebensdauer aufweisen.

Die Angabe der Lebensdauer erfolgt auf verschiedene Weise. Einmal kann man die mit einer Batterie zurückgelegten Kilometer angeben und beispielsweise sagen, die Traktions-Akkumulatoren leisten 10000 km, bevor die positiven Platten auswechselungsbedürftig werden. Diese Art der Angabe ist wohl statthaft, wenn sie sich in eine geschlossene Rentabilitätsberechnung einfügt. Ausserhalb eines solchen Zusammenhanges kann sie jedoch zu irrigen Schlüssen führen. Es leuchtet ja ohne weiteres ein, dass es mit Elementen derselben Lebensdauer möglich ist, sehr verschiedene Kilometer zu erzielen,

je nachdem man den Wagen mit einer reichlichen oder weniger reichlich bemessenen Batterie ausstattet.

Die absolute Lebensdauer wird daher besser durch die Zahl der Ladungen und Entladungen innerhalb technisch gestatteter Grenzen ausgedrückt, welche die Batterie erträgt, bevor die positiven Platten auswechselungsbedürftig werden. Wird dabei noch gesagt, ob Ladung und Entladungen im erschütterungsfreien Zustande vorgenommen wurden oder ob die Batterie gleichzeitig Erschütterungen ausgesetzt war, so erhält man recht gut bestimmte und brauchbare Angaben.

Im folgenden mögen nun die Erzeugnisse der Akkumulatorenfabriken, soweit sie nicht lediglich in Verbindung mit Fahrzeugen zur Ausstellung gelangten, und soweit die ausstellenden Firmen keinen Widerspruch erhoben, behandelt werden:

### I. Die Traktions-Akkumulatoren der Kölner Akkumulatoren-Werke, vorm. Gottfried Hagen.

In der Ausstellung der Kölner Akkumulatoren-Werke nehmen die transportablen Akkumulatoren, welche für Traktionszwecke, ausserdem aber auch in gleicher Ausführung

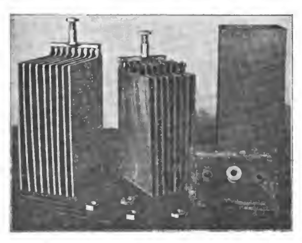


Fig. 80. Traktionszelle W 8, der Kölner Akkumulatoren-Werke, vorm. Gottfr. Hagen, auseinander genommen.

für Eisenbahnbeleuchtung benutzt werden, einen hervorragenden Platz ein. Die Gefässe dieser Zellen bestehen ausnahmslos aus Hartgummi, welches Säurefestigkeit und einen hohen Grad mechanischer Festigkeit mit einer gewissen Elastizität verbindet. In der Praxis werden mehrere derartiger Hartgummizellen zu kleinen Unterbatterien vereinigt, in handliche, aber doch recht starke und widerstandsfähige Eichenholzkästen eingebaut. So finden wir beispielsweise in der Ausstellungskoje der Kölner Akkumulatoren-Werke eine Batterie für die Zugbeleuchtung der gegenwärtig wieder so viel genannten Marienburger—Mlawkaer Eisenbahn, bei welcher je zwei Zellen in einem Holzkasten untergebracht sind und vier solcher Kästen für die Beleuchtung eines Wagens dienen.

Der Aufbau der Zellen selbst wird durch die eingefügten Figuren illustriert. Figur 80 zeigt die Traktionszelle W 8 auseinandergenommen. Ganz links steht das negative Plattengerüst. Aus der Figur ist ersichtlich, wie die einzelnen Platten unten in zwei stelzenartige Stutzen auslaufen. In der Mitte der Figur steht das positive Gerüst. An der einen Seite sind die Platten desselben ebenso wie diejenigen des negativen Gerüstes durch einen massiven Bleibarren leitend verbunden, der seinerseits wieder den Polbolzen trägt. Ausserdem aber sind die positiven Platten noch durch Hartgummibolzen verbunden, die durch besondere Plattenohren geführt werden. Weiter rechts befindet sich das Hartgummigefäss und davor dessen Deckel, welcher aus Hartgummi besteht, aber durch einen Weichgummirand ohne weiteres luftdicht auf den Kasten schliesst. Diese Anordnung ist der Firma durch D. R. P. geschützt. Der Deckel trägt zwei Oeffnungen, durch welche die Polbolzen

eben durchgehen, und in der Mitte eine dritte Oeffnung, welche dem Einfüllen der Säure und dem Abzug der Gase dient. Ganz rechts endlich lehnen gegen den Hartgummikasten die Hartgummiwellbleche, welche beim Zusammenbau des Elementes zwischen positive und negative Platten geschoben werden.

Figur 81 zeigt dasselbe Element W 8 zusammengebaut. Das positive und negative Gerüst sind ineinandergeschoben. Dabei ruht das positive Gerüst mit den im Vorigen erwähnten Hartgummibolzen auf den Rücken der negativen Platten, so dass die positiven

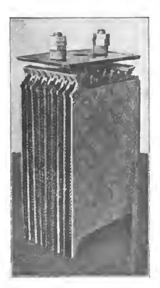


Fig. 81. Zelle W 8, zusammengebaut.

Platten mit ihrem unteren Rande weit vom Gefassboden entfernt bleiben. Die Hartgummiwellbleche sind, wie aus der Figur ersichtlich, überall zwischen die Platten gesteckt. Der Hartgummideckel ist über die Polbolzen geschoben. Figur 82 zeigt eine grossere Zelle, Type W 16, auseinandergenommen, und lässt besonders deutlich das Aussehen der Platten, insbesondere die Perforierung der negativen Platte erkennen. Die Verbindung der einzelnen Zellen unter sich erfolgt durch dünnstes, in Polschuhen steckendes Walzblei. Die Polschuhe werden mittelst der Sechskantmuttern mit den Bolzen verschraubt. Das Walzblei ist gleichzeitig säurefest und gegen Beanspruchung auf Biegung unempfindlich.

Die Traktions-Akkumulatoren der Kölner Akkumulatoren-Werke haben an mehreren Orten Gelegenheit gehabt, sich in recht rauhem Betrieb zu bewähren. An erster Stelle mag der Kölner Droschkenbetrieb erwähnt werden, bei welchem die Droschke eine Batterie von 550 kg mit sich führt und mit dieser mit einer Ladung einen Weg von 75 km zurücklegen kann. In diesem Betriebe haben die positiven Platten, welche am ersten reparaturbedürftig werden, durchschnittlich 10 000 km Fahrt ausgehalten, bevor ihre Auswechselung erforderlich wurde.

An zweiter Stelle wurden die Batterien für den Betrieb der Ausstellungsrundbahn benutzt, und dieser Betrieb bedeutete gleichfalls eine recht scharfe Probe für sie. Diese Ausstellungsrundbahn wurde mit Duplexwagen der Helios-Elektrizitäts-Gesellschaft betrieben, welche wagenbautechnisch recht interessant sind und die gelungene Lösung eines guten Verwandlungswagens darstellen. Die Wagen wurden für reinen Batteriebetrieb eingerichtet, da das Anbringen irgend welcher Oberleitung auf dem Ausstellungsterrain nicht angängig war. In Berücksichtigung der Steigungen und weiter in Rücksicht auf das Anfahren waren die Batterien so zu wählen, dass sie während der Anfahrtperiode in Kurven und Steigungen 20 PS. liefern und im Mittel 6 PS. hergeben konnten. Für den Betrieb der Wagen wurden seitens der Helios-Elektrizitäts-Gesellschaft besondere Motoren eingebaut, welche eine mittlere Betriebsspannung von 170 Volt hatten. Infolgedessen konnte eine Batterie von 86 Zellen entsprechend einer Ladespannung von 220 Volt benutzt werden. Bei dieser Anordnung hatten die Motoren die weniger gebräuchliche Spannung, während sich für die Ladeperiode die gebräuchliche 220-Voltspannung ergab. Die Wagen konnten daher einmal je zwei in Serie durch das Ausstellungsnetz, welches 220 Volt führt, geladen werden. Sie konnten aber auch, falls die Ausstellungsleitung versagen sollte, an das städtische Netz mit 220 Volt einzeln angeschlossen werden.

Einige Schwierigkeiten machte die Unterbringung der Batterie in den Duplexwagen. Dieselben sind mit Querbänken ausgerüstet, so dass eine Unterbringung der Batterie unter den Sitzen nicht thunlich war. Man entschloss sich daher, dieselben unterhalb des Wagenfussbodens unterzubringen, jedoch erschien die Unterbringung der ganzen Batterie unter den Plattformen nicht empfehlenswert, weil dadurch eine zu starke

Beanspruchung der Längsträger des Wagenfussbodens hervorgerufen worden wäre. Die Batterie wurde daher geteilt, und der grösste Teil derselben (54 Zellen) wurde an Stelle des zweiten Motors in das eine Untergestell eingebaut. 8 Zellen wurden zwischen Motor und vorderem Querträger untergebracht und je 12 Zellen wurden unter jedem Perron aufgehängt. Die Zellengruppen wurden in solide Kästen aus Eschenholz eingebaut. Ueber denselben hat der Wagenboden aufnehmbare Deckel, so dass die Zellen leicht besichtigt werden können. Bereits zu Beginn des Betriebes wurde diese Konstruktion mehrfach unerwarteter Weise auf ihre Haltbarkeit geprüft. Es ereigneten sich zuerst häufige Entgleisungen auf den noch wenig in Ordnung befindlichen Gleisen, bei welchen die Kästen mit dem vollen Wagengewicht üble Stösse empfingen. Trotzdem kamen Defekte und Undichtigkeiten nicht vor.

Die genannte Akkumulatorenausrüstung eines Wagens der Ausstellungsrundbahn wiegt 2200 kg und reicht mit einer Ladung für gut 100 km Fahrt. Bei einem derartigen Traktionsradius gebrauchen diejenigen Wagen, welche täglich von 11 Uhr früh bis 11 Uhr abends auf der Strecke waren und in der Stunde drei Runden gleich 10 km zurücklegten, nur eine einmalige tägliche Ladung.

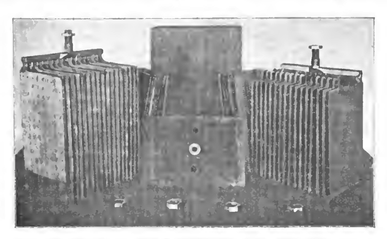


Fig. 82. Auseinandergenommene Zelle W 16 der Kölner Akk.-Werke.

Bei der Beschaffung einer wirtschaftlichen Traktionstype wird der Traktionskoeffizient, d. h. der für das Tonnenkilometer aufzuwendende Betrag in Wattstunden, eine entscheidende Rolle spielen. Bei Strassenbahnen ist dieser Betrag verhältnismässig niedrig, und man wird daher für deren Betrieb allgemein Batterien wählen, welche auf das Kilogramm Plattengewicht eine geringere Kapazität aufweisen, dafür aber eine höhere Lebensdauer zeigen. Das hierdurch resultierende Batteriemehrgewicht erfordert einen verhältnismässig geringen Mehraufwand an Strom für die Fortbewegung des Wagens, während infolge der längeren Lebensdauer Reparaturkosten in höherem Masse gespart werden. Anders wirken die Dinge bei Automobilen, welche in der Horizontalen einen Aufwand von 70 bis 100 Wattstunden pro Tonnenkilometer verlangen. Hier würde die Verwendung schwerer Batterien gewöhnlich mehr Kosten verursachen, als an Reparaturkosten gespart wird. In Berücksichtigung dieser Verhältnisse bauen die Kölner Akkumulatoren-Werke ihre Traktionsbatterien derart, dass sie bei fünfstündiger Entladung etwa 10 Ampèrestunden auf das Kilogramm kompletten Zellengewichtes ausgeben und dabei 150 Entladungen mit Sicherheit aushalten.

Angesichts der grossen Misserfolge, welche das sogenannte gemischte System auf Strassenbahnen gezeitigt hat, verdient das gute wirtschaftliche Ergebnis, welches die Firma mit dem Akkumulatorenbetrieb der Kölner Droschken bis jetzt gehabt hat, besonders hervorgehoben zu werden. Wenn man den Ausführungen der Firma selbst folgen darf, ist der Misserfolg bei den Strassenbahnen hauptsächlich der unbeauf-

sichtigten Ladung zuzuschreiben. Einmal sind die Zellen vielfach über die Gebühr geladen worden, solange der Wagen eben an der Oberleitung lag. Dadurch ist einmal ein übermässiger Stromverbrauch zustande gekommen. Ferner aber hat auch vielfach eine Entladung der Batterie in die Oberleitung selbst stattgefunden, sobald deren Spannung aus irgend welchen Gründen unter die gewöhnliche Grenze zurückging. Thatsächlich ist es ja in Berlin mehrfach vorgekommen, dass auf einer viertelstundenweise stromlosen Oberleitung etwa fünf Akkumulatorenwagen und zehn reine Motorwagen flott verkehrten, ohne dass jemand von der Stromlosigkeit eine Ahnung hatte. Während der Zeit haben eben die Motorwagen mit von dem Strom der wenigen Akkumulatorenwagen gezehrt, der sich rückwärts in die Leitung ergoss. Dass alle derartigen Vorgänge entweder durch Ueberladung der Platten oder durch allzu starke Entladung derselben zum schnellen Ruin der Batterie führen müssen, liegt auf der Hand. Beim Automobilbetrieb wird die Ladung stets unter Aufsicht mit genügender Spannung und genügender Zeit vor sich gehen können, und hier dürfte eine derartige Schädigung daher kaum zu fürchten sein.

### II. Die Traktionsakkumulatoren der Behrend-Akkumulatoren-Werke, G. m. b. H. Frankfurt a. Main.

Die Traktionsakkumulatoren der Behrend-Akkumulatoren-Werke sind auf Grund eingehender und umfassender Automobil- und Akkumulatorenversuche konstruiert worden. Auch hier ist man zu dem Wert von rund

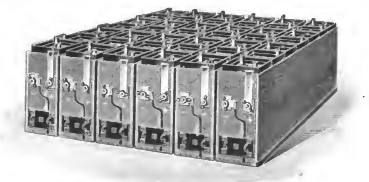


Fig. 83. Traktionsbatterie für Automobilen, 42 Zellen.

10 (genau 10,5) Ampèrestunden für das Kilogramm kompletten Zellengewichtes bei einer fünfstündigen Entladung gekommen. Die Zellen der Behrend-Akkumulatoren bestehen gleichfalls aus Hartgummi, die negativen Platten stehen auf Bleifüsschen und zwar noch auf besonderen, am Zellenboden angebrachten Verstärkungsrippen aus elastischem Gummi, und die positiven Platten sind ähnlich, wie dies bei den Zellen der Kölner Akkumulatoren-Werke der Fall ist, auf die Rücken der negativen Platten aufgehängt. Durch diese Anordnung ist eine ganz vorzügliche Federung des Materials erreicht worden, da Stösse, welche die positive Platte erreichen sollen, sich erst durch die elastischen Gummirippen und weiter durch die Masse der negativen Platten fortpflanzen müssen. Die einzelnen Platten werden ebenfalls durch perforierte Hartgummibleche auseinandergehalten. Die Platten der Traktionszellen selbst sind Gitterzellen aus Hartblei, welche die aktive Masse in möglichst vollkommener und gut leitender Weise umfassen und ein Herausfallen einzelner Teile nach Möglichkeit verhindern. Nach dem Einfüllen der Masse in die Gitter, welches auf maschinellem Wege erfolgt, werden die Platten gepresst und perforiert. Die ursprüngliche Zusammensetzung der Einstreichmassen, welche nach der Formierung an den positiven Platten natürlich Bleisuperoxyd, an den negativen Platten metallischen Bleischwamm ergeben müssen, ist, wie gewöhnlich, Fabrikgeheimnis. Jede Akkumulatorenfabrik, welche derartige pastierte Platten verfertigt, sucht ja eine Masse zu finden, welche vor der Formierung leicht bearbeitbar und nebenbei auch billig ist, und welche nach der Formierung einen

gut porösen, aber doch möglichst haltbaren Superoxyd- bezw. Bleischwammkörper giebt. In welchem Masse dies gelingt, kann natürlich nur der praktische Erfolg zeigen. Die Behrend - Akkumulatoren - Werke geben für ihre positiven Platten ebenfalls 150 Entladungen an, bevor Reparaturbedürftigkeit eintritt. Man darf daher wohl annehmen, dass die Platten den Anforderungen, welche man nach dem gegenwärtigen Stande der Technik hinsichtlich der Kapazität und Lebensdauer an eine Batterie stellen darf, entsprechen.

Erwähnenswert ist auch die Verbindung der einzelnen Elemente bezw. Batteriegruppen, welche bei den Behrend-Akkumulatoren durch eingelöteten Silberdraht erfolgt. Allgemein werden für derartige Verbindungen gegenwärtig ausserdem noch die Metalle Kupfer und Blei verwendet. Das Kupfer ist unter allen Umständen bedenklich, denn auch nur geringe Teile desselben können durch Schwefelsäure zu Kupfervitriol aufgelöst werden und, in die Zellen gelangt, diese dauernd unbrauchbar machen. Dem Blei sagen die Behrend-Akkumulatoren-Werke nach, dass daraus gefertigte positive Polbolzen während des Betriebes durch Oxydierung zerfressen werden. Dagegen soll das Silber durch Schwefelsäure nicht angegriffen werden, und infolge seiner guten Leitungsfähigkeit sollen sich die Silberverbindungen nicht viel teuerer stellen als die sonst üblichen Bleilamellen.

Die Zusammensetzung der Zellen zur Automobilbatterie erfolgt auch nach den Erfahrungen der Behrendwerke am besten, indem zunächst einzelne Elementengruppen in transportablen Holzkästen untergebracht werden. Es empfiehlt sich, diese Gruppen so zu wählen, dass sie nicht mehr als 70 bis 80 kg wiegen. Die Fig. 84 zeigt einen Behrend-Traktionsakkumulator, welcher aus sechs derartigen Gruppen von je sieben einzelnen Elementen besteht. Die Anbringung dieser Batterie am Fahrzeug soll so geschehen, dass sie seitlich in irgend welche Behälter hineingeschoben werden können und später von oben zugänglich und beobachtbar sind. Der Anschluss der Batteriekästen untereinander und an die Leitungen des Kontrollers erfolgt am besten durch kräftig dimensionierte Klemmschrauben mit Flügelmuttern an der am bequemsten zugänglichen Aussenseite des Kastens. Diese Verbindungen sind auf Fig. 83 deutlich ersichtlich. Ueber die Reparaturkosten einer Traktionsbatterie ergiebt sich nach den Erfahrungen der Behrendwerke unter der recht ungünstig gewählten Annahme, dass die positiven Platten bereits nach 120, die negativen Platten nach 360 Entladungen ausgewechselt werden müssen, die weiter unten stehende Aufstellung. Dabei ist ein gewöhnliches Personenfuhrwerk angenommen, welches mit einer Batterie von 40 Elementen der Type 9 der Firma ausgerüstet ist und im täglichen Fuhrwerksbetrieb je 50 km zurücklegt. Es ergeben sich dann die folgenden Ausgaben und Aufstellungen:

| | |
|---|---|
| 3 malige Erneuerung der pos. Sektionen: — $3 \times 40 \times 4,3$ | M. 518,— |
| 1 malige Erneuerung der neg. Sektionen: — $1 \times 40 \times 4,8$ | » 192,— |
| Arbeitslohn für Umbau: $4 \times 4$ Tage à M. 4,— . . | » 64,— |
| | M. 774,— |
| abzüglich ungefährer Wert des Altmaterials 670 kg à kg M. 0,13 . . . . . | » 87,— |
| | M. 687,— |

Bei $360 \times 50$ durchfahrenen Wagenkilometern betragen die Erhaltungskosten also:

687 : 18,000 = Pf. 3,81 per Wagenkilometer

resp. 687 : 360 = M. 1,91 per Tag.

Selbstverständlich sind in dieser Aufstellung schwere Havarien, welche zu ausgedehnten Zellenbeschädigungen führen können, nicht vorgesehen, obwohl man in der Praxis auch mit dergleichen rechnen muss. Jedenfalls ergeben sich bei dieser Aufstellung die Kosten für die Batterie, welche ja den Löwenanteil an allen Reparaturausgaben eines Elektromobils verlangt, geringer wie vielleicht zu erwarten, und der Batteriebetrieb der Automobilen erscheint danach keineswegs in einem durchaus ungünstigen Lichte. (Ein zweiter Artikel folgt.)

## REFERATE.

**Ueber die Elektrogalvanisierung.** C. F. Burgers und Carl Hambuchen. (Electrical World and Engineer, 1902. 411—416.)

Kaum weniger wichtig als die Fragen, welche die Anwendung des Eisens als Konstruktionsmaterial betreffen, ist das Problem des Schutzes von Eisenbauten gegen Rost. Von besonderer Bedeutung ist in dieser Hinsicht Zink,

und wenn dieses auch schon seit mehr als einem Jahrhundert in ausgedehntestem Masse als Eisenüberzug Verwendung findet, so bleibt doch noch viel zu thun übrig, um die üblichen Verfahren wirklich wirksam zu gestalten.

Erst in neuerer Zeit ist man daran gegangen, die Elektrizität für diesen Zweck dienstbar zu machen. Es scheint nun, als ob an Stelle der jetzt meist gebräuchlichen warmen Galvanisierungsverfahren im Laufe der Zeit die Abscheidung von Zink auf elektrolytischem Wege treten würde, wenn erst die mannigfachen Schwierigkeiten, die ein solches Verfahren bietet, überwunden sein werden.

Da Zink elektropositiver als Eisen ist, sollte man eigentlich erwarten, dass es sich schnell auflösen und das Eisen bloslegen würde; dies wird jedoch durch Bildung eines Oxyds, Karbonats, oder einer basischen Zinkverbindung verhindert, die manchmal das Zink völlig überzieht und es gegen weitere Angriffe schützt. Wenn das Zink nun über dem zu schützenden Metall ein absolut kontinuierliches Lager bildete, würde seine galvanische Eigenschaft nicht in Betracht kommen; dies ist jedoch fast nie der Fall, da fast immer, wenn auch häufig mikroskopisch kleine, Poren vorhanden sind. Das warme galvanische Verfahren, bei dem das sorgfältig gereinigte Eisen in ein Bad von geschmolzenem Zink getaucht wird, hat manche Nachteile, die bei der Anwendung von Elektrizität vermieden werden: Die Notwendigkeit, das Zink fortdauernd mit einem beträchtlichen Aufwand von Wärme in geschmolzenem Zustande zu erhalten und auch das Eisen von dem Eintauchen auf eine der Schmelztemperatur des Zinks nahekommende Temperatur zu bringen, die Bildung von Legierungen, die zwischen dem Zink und den Eisenwänden des Troges stattfindet und denselben auf die Dauer unbrauchbar macht, vor allem aber die Unmoglichkeit, die Dicke der bereits niedergeschlagenen Zinkschicht irgendwie zu kontrollieren, sind ganz bedeutende Missstände.

Dem gegenüber kann von dem elektrischen Prozess gesagt werden, dass derselbe den Niederschlag eines durchaus gleichförmigen, dichten Zinküberzuges ermöglicht; da nun die Wirksamkeit des Schutzes mit der Dicke des dünnsten Teiles des Ueberzuges proportional ist, so liegt die grössere Sicherheit und vor allem die grossere Wirtschaftlichkeit des elektrolytischen Verfahrens auf der Hand. In Anbetracht der grösseren Dichte und hoheren Reinheit des elektrolytischen Zinkes erzielt man mit letzterem dem heissen Verfahren gegenüber einen 50 bis 100 Prozent grösseren Wirkungsgrad, was Korrosionsbeständigkeit anbelangt.

Ausserdem hat man die Regulierung der Dicke des Niederschlages völlig in seiner Hand und kann dieselbe jederzeit kontrollieren; auch kann man auf elektrischem Wege weit dickere Zinkschichten niederlegen, als dies sonst moglich ist. Manchmal würde ein Gegenstand durch Wärme beschädigt werden und liesse sich daher das heisse Verfahren auf ihn überhaupt nicht anwenden, während die Galvanisierung auf elektrischem Wege ausgezeichnet von Statten geht.

Während ferner alle Vertiefungen und Linien, welche die Oberfläche zeigt, durch geschmolzenes Zink mehr oder weniger ausgeglichen werden, treten sie durch Behandlung mit elektrolytischem Zink eher noch mehr hervor, was für die Erhaltung von Gravierungen etc. von höchster Bedeutung ist.

Wenn man behauptet hat, dass die Festigkeit, mit der elektrolytisches Zink am Eisen haftet, geringer wäre als die des geschmolzenen Zinkes, so liegt dies nur an unzureichender Herrichtung der Oberflächen. Nicht zu vergessen ist auch der Umstand, dass der elektrische Prozess keine so zeitraubenden Vorbereitungen erfordert, wie der andere.

Freilich sind andererseits die Anlagekosten etwas höher, da die Tröge beim elektrolytischen Verfahren in Anbetracht der viel geringeren Niederschlagsgeschwindigkeit grösser sein müssen. Aber diese geringen Mehrkosten kommen ebenso wenig wie der höhere Preis des nötigen reineren Zinks (beim Tauchprozess verwendet man das gewöhnliche Zink des Handels) in Betracht gegenüber den sonstigen Ersparnissen.

Nun muss man unterscheiden, ob beim Elektrogalvanisieren lösliche oder unlösliche Anoden benutzt werden; die erste Methode ist fast ausschliesslich in den Vereinigten Staaten üblich, während man in England die zweite vorzieht. Gegen die Verwendung löslicher Anoden wird oft eingewandt, dass ihre theoretische Eigenschaft, das Bad, wie wünschenswert, bei konstanter Zusammensetzung zu erhalten, in praxi illusorisch wird. Andererseits kann man den wohl kontrollierbaren schnellen Aenderungen der Zusammensetzung, die beim Gebrauch von unlöslichen Anoden eintreten, durch geeignete Regulierung der Zirkulation der Lösung leicht abhellen. Die sauere Beschaffenheit der aus den Trögen entnommenen Lösung wird durch Berührung mit einer Mischung von feinverteiltem Zink und Koks neutralisiert und so die Acidität fortdauernd begrenzt.

Die an den Bleianoden, die bei dem bekannten Cowper-Coles'schen Verfahren zur Anwendung kommen, stattfindende Reaktion äussert sich im Freiwerden des $SO_4$-Radikals, welches durch Verbindung mit dem Wasser Schwefelsäure bildet und Sauerstoff freimacht, der seinerseits die Oberfläche der Platte zu Bleisuperoxyd oxydiert. Letzteres verhindert nach Bildung einer Schicht von gewisser Dicke weitere Einwirkungen auf die Bleiplatte und macht dieselbe äusserst dauerhaft.

Bei Benutzung von Bleianoden ist die zu überwindende elektromotorische Gegenkraft gleich 2.65 Volt, während sie nur 0.03 Volt beträgt, wenn man das Blei durch Zink ersetzt. Man sollte daher von der Verwendung löslicher Zinkanoden weit bessere Resultate als von Bleianoden erwarten. Die günstigen theoretischen

Verhältnisse werden jedoch zunächst durch den Umstand verschlechtert, dass sich auf der Zinkoberfläche ein Ueberzug niederschlägt, der sich der Auflösung des Zinks widersetzt, den elektrischen Leitungswiderstand erhöht und sich schliesslich ablösen und durch Berührung mit der Kathode die Qualität des Metallniederschlages beeinträchtigen kann. Ferner lässt sich die für ein gutes Funktionieren erforderliche Konstanz der Acidität nur schwierig und unökonomisch erhalten.

Ein ideales Verfahren hätte man bei Anwendung von Zinkanoden, bei denen das Metall, so lange kein Strom durchgeht, nicht angegriffen würde, und wo während des Stromdurchganges gleichmässige Korrosion des Zinks stattfände, ohne dass es zur Bildung des oben erwähnten Ueberzuges käme. Versuche haben ergeben, dass man derartige Verhältnisse sehr wohl verwirklichen kann.

Die Qualität des Zinkniederschlages hängt fast ausschliesslich von der Zusammensetzung der Lösung ab. Zinksulfat ist dem Chlorid sicherlich vorzuziehen, jedoch thut man im Interesse der Güte des Niederschlages gut daran, eine sehr geringe Quantität freie Schwefelsäure zuzufügen. Nur muss man sich vor einem Ueberschuss hieran hüten, da ein solcher das niedergeschlagene Metall wieder auflösen würde.

Zahlreiche Verbindungen sind nun angewandt worden, um als Zusatz zu Zinksulfat die Güte des Niederschlages zu erhöhen; Aluminiumsulfat übt z. B. in ganz hervorragender Weise eine derartige Wirkung aus. Um die bisher nicht festgestellte Ursache dieser Eigenschaft des Aluminiumsulfats zu untersuchen, haben nun die Verfasser einige Versuche angestellt, aus deren Resultaten sie folgende Schlussfolgerungen ziehen:

Bekanntlich ist der Niederschlag eines Metalls, der derartig erfolgt, dass die Ionen des Metalls direkt durch die Wirkung des Stromes aus der Lösung ausgetrieben werden, nicht so günstig, als wenn die Wirkung sekundär ist, d. h. elektropositivere Ionen freiwerden, welche ihrerseits das Metall austreiben. Nun ist in der fraglichen Zinklösung das Aluminium ein solches positiveres Ion, welches beim Freiwerden nicht dem Zinksulfat reagiert und Zink niederschlägt. Es findet also neben dem Freiwerden von Zink durch primäre Wirkung ein solches auch auf sekundärem Wege statt, welch letzteres die Qualität des Niederschlages bedeutend verbessert. Wenn Aluminiumsulfat mit grösserem Vorteil zu verwenden, ist als die Sulfate der noch positiveren Elemente Kalium und Natrium, so liegt das wohl daran, dass das Kathoden-Entladungspotential bei Aluminiumsulfat dem des Zinksulfats sehr nahe kommt, wenn es auch etwas höher ist, während bei Kalium und Natrium der Unterschied ganz bedeutend grosser ist und also deren Ionen nur dann an der Reaktion teilnehmen, wenn entweder die Stromdichte äusserst hoch oder die vorhandene Zinkmenge im Verhältnis sehr gering ist. Alaun wird häufig als billigste Quelle von Aluminiumsulfat den Plattierungslösungen zugegeben; Ammoniumsulfat lässt sich gleichfalls neben oder an Stelle von Aluminiumsulfat verwenden, wenn es auch nicht ganz so günstig wirkt wie dieses.

Bei einem in den Vereinigten Staaten patentierten und angewandten Verfahren werden der Lösung als wesentliche Bestandteile gewisse organische Substanzen zugegeben, u. z. gleichzeitig mit Aluminium- und Zinksulfat. Organische Säuren und gewisse andere organische Substanzen verhindern nämlich die Bildung von basischen oder unlöslichen Niederschlägen aus wässerigen Lösungen von Aluminiumsalzen. Derartige Zusätze komplizieren jedoch die Zusammensetzung der Lösung und erfordern eine äusserst umständliche Behandlung und fortwährende Ueberwachung, wenn günstige Verhältnisse dauernd erhalten werden sollen.

Eine ganz besondere Schwierigkeit, die bei dem elektrolytischen Niederschlagen von Zink auftritt, besteht in der verschiedenen Leichtigkeit, mit der die einzelnen Eisensorten das Metall annehmen. Je mehr Kohle und Graphit das Eisen nämlich enthält, desto schwieriger ist es, einen gleichmässigen Zinkniederschlag zu erzielen. Die Verfasser stellen fest, dass andere Substanzen, mit Ausnahme vielleicht von Silicium, diese Eigenschaft, die umliegenden Eisenteile gegen den Zinkniederschlag zu schützen, nicht besitzen. Weitere Versuche stellen im Einklange mit Coehn's Untersuchungen fest, dass eine weit höhere Stromdichte erforderlich ist, um das Entladungspotential auf den zur Abscheidung von Zink auf Graphit nötigen Betrag zu bringen, als dies bei Abscheidung auf den untersuchten Metallen der Fall ist.

Da bei dem Niederschlagen von Zink Unregelmässigkeiten der Oberfläche auf die Gleichförmigkeit des Ueberzuges viel nachteiliger wirken, als dies bei den meisten anderen Metallen der Fall ist, ist es von Wichtigkeit, durch Erhöhung der Leitfähigkeit der Lösung diese störende Wirkung möglichst zu verringern. Die Gestalt der Anode muss ferner der Form des zu plattierenden Gegenstandes angepasst werden, so dass die Entfernung von der Anode nach jedem Teil der Kathode möglichst gleichmässig ist. An der Anode muss die Stromdichte geringer als an der Kathode sein. Um die Adhäsion der Niederschläge zu erhöhen, fügt man häufig gewisse Lösungen hinzu, am besten Zinnchlorid, das von Zeit zu Zeit in kleinen Mengen zugegeben wird.

Nächst den erwähnten Umständen kommt auch die geeignete Zurichtung der zu plattierenden Fläche in hohem Grade in Betracht, und hier bleibt noch viel zu wünschen übrig. Oel und Fett werden gewöhnlich durch Eintauchen in heisse Alkalilösung, Krusten und Rost durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure entfernt.

Besonders wichtig neben der Reparierung der Flächen wäre aber für die Entwicklung der

elektrogalvanischen Methoden die Auffindung besserer Verfahren zur Behandlung der Substanzen, ihrer Aufhängung und Herausnahme aus dem Bade, und leichteren Erhaltung konstanter Lösungen. Von ungeheurer Bedeutung wäre es auch, der grösseren Langsamkeit, mit der das Verfahren im Vergleich zum galvanischen arbeitet, wirksam abzuhelfen. A. G.

**Neue Edison'sche Akkumulatoren-Patente.** (The Electrician, 1902. 38. 416.)

Von den vier Thomas A. Edison am 8. Juli erteilten Patenten haben drei denselben Titel: »Umkehrbare galvanische Batterie« und führen verschiedene Kompositionen aktiver Masse.

No. 704303 ist eine Batterie mit alkalischem Zinkerz als Elektrolyt, und ein »Sauerstoff-Aufspeicherungs«-Element, welches eine genaue Mischung von fein zerteiltem Quecksilberoxyd und Flockengraphit ist. Eine Magnesiumplatte nimmt das niedergeschlagene Zink auf. Die in Patent No. 704303 beschriebenen Batterie-Teile enthalten einen alkalischen Elektrolyten und zwei Leitungsträger, wovon der eine aus einem feingeteilten Eisenoxyd, der andere aus einem mit Flockengraphit gut gemischten Kobaltoxyd besteht. Letzteres soll mehr Sauerstoff als das schwarze Kobaltoxyd ($Co_2O_3$) haben. Feinverteiltes Kupfer, mit Flockengraphit vermischt, bildet das Material, welches von einem Leitungsträger in der in Patent No. 704306 beschriebenen Batterie getragen wird, und ein elektrolytisches Nickeloxyd oder passendes magnetisches Material, anders wie Eisen, wird von dem zweiten Träger gehalten. No. 704305 bezieht sich auf eine »Elektrode für Batterien«, welche aus einem Träger besteht, der eine Anzahl von Taschen oder Gefässen enthält, in welchen die aktive Masse plaziert ist. Diese Taschen sind in wesentlich derselben Ebene angeordnet, da jede Tasche aus elastischem Stoff mit gerunzelten Wänden besteht. F. v. S.

**Gewinnung von Schwefelkohlenstoff im elektrischem Ofen.** (Elektrot. Zeitschr. Wien, 1902. 40.)

Bekanntlich hat die vor einigen Jahren zuerst versuchte und dann sehr rasch eingeführte Herstellung von Phosphor im elektrischen Ofen eine Umwälzung der Phosphorgewinnung hervorgerufen. Wird Kohle mit phosphorsaurem Kalk in den elektrischen Bogen gebracht, so destilliert aller Phosphor ab und kann in Vorlagen aufgefangen werden. Dieselbe Umwälzung scheint der Schwefelkohlenstoffgewinnung bevorzustehen, für die Ed. R. Taylor ebenfalls ein elektrothermisches Verfahren ausgearbeitet hat, das sich als vorteilhafter erweist als die bisherige Darstellung durch Glühen von Kohle mit Schwefel in stehenden eisernen Retorten. Taylor benutzt zwei ineinanderstehende Cylinder, deren innerer Kohle enthält, während der ringförmige Raum zwischen beiden mit Schwefel gefüllt wird. Beide Massen sinken allmählich nieder und gelangen zwischen zwei grosse Elektroden, deren Lichtbogen die Vereinigung von Schwefel und Kohle bewirkt. Da Sauerstoff keinen Zutritt hat, so ist der Abbrand der Elektrodenkohlen gering.

**Schmelzen von Quarz im elektrischen Ofen.** R. S. Hutton. Owen's College Manchester. (Elektrochemical Industry I. 58.)

Verf. hat Quarz im elektrischen Ofen geschmolzen, um Quarzfäden und kleine Röhrchen zu wissenschaftlichen Zwecken darzustellen. Er erhielt eine durchsichtige, glasähnliche Masse, welche einen ausserordentlich kleinen Ausdehnungskoeffizienten und einen hohen Schmelzpunkt besitzt. Beim Schmelzen müssen natürlich Vorkehrungen getroffen werden um den reduzierenden Einfluss der Elektrodenkohlen abzuhalten, da sonst Silicium und Carborund entstehen würde. m—.

**Ionenwanderungsgeschwindigkeit in flüssigem Ammoniak.** E. C. Franklin und H. P. Cady. (Elektrochemical Industry Vol. I No. I.)

E. C. Franklin und C. A. Kraus haben schon früher (Amer. Chem. Journ. 23, 277–313; 1901) eingehende Messungen über die elektrische Leitfähigkeit von Salzlösungen in flüssigem Ammoniak angestellt. Sie fanden, dass trotz des erheblich kleineren Dissociationsgrades die Leitfähigkeit für grosse Verdünnungen meist erheblich grösser war als in Wasser, und vermuteten, dass diese Erscheinung durch eine sehr grosse Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen hervorgerufen werde. Um dies festzustellen haben Franklin und Cady neuerdings die Wanderungsgeschwindigkeiten in flüssigem Ammoniak direkt gemessen. Zu ihren Messungen benutzten sie im Prinzip die bekannte Anordnung von Lodge. Die Einzelheiten des etwas komplizierten Apparates können im Auszuge nicht gut wiedergegeben werden. Die erhaltenen Resultate sind, verglichen mit der Geschwindigkeit derselben Ionen in wässriger Lösung, folgende:

| | Wanderungsgeschwindigkeit in cm pro Sek. pro Volt | |
|---|---|---|
| | in $NH_3$ bei — 33° | in $H_2O$ bei 18° |
| $NH_4$ | 0,00133 | 0,00055 |
| K | 0,00167 | 0,00057 |
| Na | 0,00132 | 0,00035 |
| Ag | 0,00103 | 0 00046 |
| $NO_3$ | 0,00166 | 0,00053 |
| Br | 0,00168 | 0,00059 |

m—.

**Elektrostatische Aufbereitung.**

Gelegentlich der Diskussion eines Vortrages in der Am. Elektr. Soc. über die Fortschritte in der Elektrometallurgie des Eisens und Stahls erwähnte Dr. E. Hart einen interessanten Prozess elektrischer (nicht magnetischer) Aufbereitung von Blake, der in einer Versuchsanstalt von Schwartze in Denver ausgeführt wird. Die kleinen Erzpartikelchen werden elektrostatisch geladen.

Manche Teile nehmen die Ladung schneller auf als andere und geben sie langsamer ab. Dadurch erhält man ein neues Prinzip der Trennung, während die aufgewandte Energie sehr gering ist. Ferner ist es auf diesem Wege möglich Erzteilchen zu scheiden, die wegen ihrer Feinheit durch wässerige Aufbereitung nicht gut getrennt werden können. m—.

## PATENTBESPRECHUNGEN.

**Vorrichtung zur Einspannung von Elektroden in flaschenhalsähnliche Gefässöffnungen.** — Dr. Karl Wilhelm Fraissinet in Colditz i. S. — D. R. P. No. 128915.

Der Verschluss stimmt mit den bekannten Kapselverschlüssen bei Bierflaschen u. dgl. überein und besteht aus einem beweglichen Handbügel, der in Einstülpungen des Flaschenhalses gelagert ist, und einem Pressbügel, der seinerseits lose in Oesen des Handbügels gelagert ist. Der Porzellanstopfen der gewöhnlichen Verschlüsse ist hier durch die stabförmig einzuspannende Elektrode ersetzt, welche am oberen Ende mit dem bekannten Gummiring versehen ist und beim Niederklappen des Handbügels durch den über das obere Elektrodenende geführten oder durch eine Oeffnung durch das obere Elektrodenende hindurchgeführten Pressbügel elastisch fest in den Flaschenhals hineingepresst wird. Die Stromableitung von der einzuspannenden Elektrode erfolgt durch einen Draht, der zwischen Pressbügel und Elektrodenkopf eingeklemmt wird. Damit nach Herausnehmen der einzuspannenden Elektrode der Flaschenhals gleichfalls dicht verschlossen werden kann, ist entweder auf dem Pressbügel ein gewöhnlicher Porzellanstopfen mit Gummiring geschoben, oder in den Oesen des Handbügels ist ein zweiter Pressbügel gelagert, der den Porzellanstopfen mit Gummiring trägt.

---

**Erregerflüssigkeit für elektrische Sammler.** — Titus von Michalowski in Krakau. — D. R. P. No. 128974.

Als Erregerflüssigkeit für elektrische Sammler, bei denen die chemischen Veränderungen der wirksamen Elektrodenmasse in abwechselnder Oxydation und Reduktion der letzteren bestehen, wird an Stelle der bisher verwendeten Alkalilauge eine Lösung von Kalium- oder Natriumaluminat benutzt. Dieselbe besitzt nicht die ätzende Eigenschaft der Alkalilauge und gestattet ausserdem die Verwendung von Schwammzink als wirksame Masse für die negative Polelektrode, da Zinkoxyd in der Aluminatlösung nicht löslich ist.

---

**Elektrischer Ofen mit beweglichen und hinter einander geschalteten Elektroden.** — Charles Albert Keller in St. Quen, Frankr. — D. R. P. No. 129282.

Das aus der Abstichöffnung fliessende Gut wird dadurch im leichtflüssigen Zustande erhalten, dass man die eine Elektrode der Abstichöffnung nähert und dadurch die Erhitzung in deren Umgebung steigert. Zu diesem Zweck werden die beiden von oben in den Ofen hineinragenden und hinter einander geschalteten Elektroden derart bewegt, dass beim Heben der der Abstichöffnung zunächst liegenden Elektrode gleichzeitig ein Heranrücken derselben an die Abstichöffnung erfolgt, während zu gleicher Zeit die jener Oeffnung ferner liegende andere Elektrode zu der mit Kohle bedeckten Ofensohle niedergeht. Hierdurch bleiben der Gesamtwiderstand innerhalb des Ofens und damit die Klemmenspannung desselben bei richtiger Führung der Elektroden nahezu unverändert.

**Verfahren zur Gewinnung der Erdalkalihydroxyde auf elektrolytischem Wege.** — André Brochet und Georges Ranson in Paris. — D. R. P. No. 129324.

Das Verfahren besteht darin, dass man eine wässerige Lösung des betreffenden Erdalkalisulfids in einer mit Diaphragma versehenen Zelle durch den Strom zersetzt und zum Zwecke der Vermeidung einer Oxydation an der Anode und damit verbundenen Erhöhung des Widerstandes der elektrolytischen Zelle die Konzentration der Anodenflüssigkeit nicht unter 90 g Sulfid pro Liter sinken lässt.

Bei eintretender Verarmung des Elektrolyten setzt man lösliche Chloride hinzu, welcher die vorher unlösliche Eisenanode zu einer löslichen machen, zum Zwecke der Ueberführung des noch in der Lösung befindlichen Erdalkalisulfids in das Hydroxyd unter Ausscheidung eines Gemisches von Schwefel und Schwefelmetall.

---

**Anodenbürste für Hand-Galvanisierung.** — James Andrew Wilson in Putney, Engl. — D. R. P. No. 129337.

Die Vorrichtung besteht aus einem zylindrischen Behälter, der in einem Handgriff gedreht werden kann und dessen Oberfläche zum Teil mit Büscheln bedeckt und mit Löchern versehen ist, so dass der Elektrolyt, der dem Innern des Behälters durch ein drehbar mit demselben verbundenes Rohr zugeführt wird, austreten und die Büschel anfeuchten kann. Die Anode kann von der Wandung des Behälters gebildet werden, oder die Wandung kann aus Isolierstoff hergestellt und eine besondere, leicht auswechselbare Anode im Innern des Behälters befestigt werden. Der Strom wird der Elektrode durch einen Schleifkontakt zugeführt.

Im Betrieb wird der negative Pol der Elektrizitätsquelle mit dem zu überziehenden Gegenstand verbunden und die Bürste mit geeigneter Geschwindigkeit gedreht. Hierbei wird der Elektrolyt in solchem Masse zugeführt, dass die Büschel stets nass gehalten werden, während sie über die zu überziehende Fläche bewegt werden.

---

**Elektrolytischer Stromunterbrecher für Wechselstrom.** — Fabrik elektrischer Apparate Dr. Max Levy und Ernst Ruhmer in Berlin. — D. R. P. No. 129432.

Damit die Unterbrechungen nur in einer Phase des Wechselstroms erfolgen, wird die eine Bleielektrode des Lochunterbrechers durch eine Aluminiumelektrode ersetzt.

---

**Vorrichtung zum Pressen von Sammlerbatterieplatten u. dgl.** — Albert Franklin Madden in Newark, V. St. A. — D. R. P. No. 129397.

Die Pressmatrise dieser Vorrichtung ist aus beweglichen Lamellen zusammengesetzt, und zwar derartig, dass die Arbeitsflächen derselben der Reihe nach abwechselnd gegen einander in ihrer Höhenlage verstellt werden können und das gepresste Gut abstreifen.

Die Matrizenlamellen erstrecken sich über die ganze Arbeitsflächenlänge der Matrise; es kann aber die Pressarbeit auch mittelst zweier zusammenwirkender Lamellenmatrizen durchgeführt werden.

**Verfahren zur Herstellung homogener Röhren aus Schwefelkupfer für thermoelektrische Elemente.** — Eugene Hermite und Charles Friend Cooper in Paris. — D. R. P. No. 129563.

Kupferbarren mit rundem oder regelmässig vieleckigem Querschnitt werden in Schwefeldampf erhitzt. Hierdurch wird der äussere Teil der Kupferbarren in Schwefelkupfer verwandelt. Die unverändert gebliebenen Kerne von metallischem Kupfer werden dann aus dem Inneren der gebildeten Schwefelkupferhülle entfernt.

**Apparat zur elektrolytischen Darstellung von Fluor.** — Société Poulene frères und Maurice Meslans in Paris. — D. R. P. No. 129825.

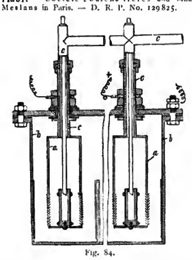



Fig. 84.

Der Apparat enthält eine den Anoden- und Kathodenraum trennende Scheidewand aus Metall (z. B. Kupfer), welche unterhalb des Spiegels des Elektrolyten durch Oeffnungen gleichsam zu einem Diaphragma ausgebildet und mit dem positiven Pole der Elektrizitätsquelle verbunden ist. Eine Ausführungsform dieses Apparates ist durch die Anordnung einer beliebigen Anzahl metallischer Anodenzellen *a*, die keinerlei Isolierungen aufweisen, in einem gemeinsamen, als Kathodenzelle dienenden Kasten *b* gekennzeichnet. Dieser Kasten besitzt Isolierungen aus einem organischen Stoffe (z. B. Gummi). Die Zellen sind mit Röhren *c* ausgestattet, die zum Ableiten des erzeugten Fluors und Wasserstoffes, sowie beim Ausblasen des Fluors beim Ausschalten des Apparates dienen.

**Verfahren und Ofen zur Gewinnung von Zink.** — Carlo Casoretti und Francesco Bertani in Mailand. — D. R. P. No. 129889.

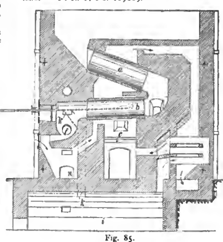



Fig. 85.

Das erforderlichenfalls geröstete, mit Reduktionsmitteln gemischte Erz wird zunächst in Muffeln bis zur Destillationstemperatur des Zinks erhitzt und erfährt alsdann eine weitere Erhitzung durch eine elektrische Heizvorrichtung, um eine rasche und ununterbrochene Destillation des Zinks zu erzielen.

In dem Ofen sind zwei Muffeln *a* und *b* in spitzem Winkel senkrecht über einander angeordnet und durch ein Kniestück verbunden; zu ihrer Beheizung dient die Feuerung *c*. Die abwärts gleitende Beschickung gelangt bei ihrem Austritt aus der unteren Muffel *b* in einen Schmelzraum in den zwischen den Elektroden *f* gebildeten Lichtbogen und wird hier geschmolzen. Die Zinkdämpfe werden durch von dem Schmelzraum sich abzweigende Kanäle *k* in den Kondensationsraum *i* abgeführt. Die Schlacken werden unterhalb des Schmelzraums durch das Abzugsloch *n* entfernt.

## ALLGEMEINES.

**Messung der Umdrehungsgeschwindigkeit von elektrischen Maschinen.** Zur Messung der Umdrehungsgeschwindigkeit von elektrischen Maschinen (Erzeuger oder Triebmaschinen) oder zur Messung der Geschwindigkeit elektrischer Fahrzeuge können Tourenzähler, Tachometer oder elektrische Messinstrumente verwendet werden, wenn im letzteren Falle mit der Achse, deren Umdrehungszahl gemessen werden soll, eine kleine Dynamomaschine als Hilfsmaschine verbunden und an diese ein Voltmeter angeschlossen wird. Dieses Voltmeter zeigt die Klemmenspannung der Hilfsmaschine an. Nun ist zwar die Umdrehungszahl der Hilfsmaschine nicht proportional der Klemmenspannung, sondern der elektromotorischen Kraft und das nur, wenn die Erregung konstant ist, was bei einer selbsterregenden Maschine nicht der Fall ist. Wenn aber aus der Hilfsmaschine sonst kein Strom entnommen wird, so lässt sich durch eine empirische Aichung der Unterschied zwischen elektromotorischer Kraft und Klemmenspannung sowie die Abhängigkeit von der Erregung ausgleichen, indem die durch einen Tourenzähler gemessene Umdrehungszahl der Hilfsmaschine direkt auf die Skala des Voltmeters aufgetragen wird.

Die Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft in Berlin wendet nun, wie die »Elektrot. Rdsch.« berichtet, ein Verfahren an, welches die Messung der Umdrehungszahl ohne derartige Hilfsmaschine ermöglicht, nur unter Verwendung der elektrischen Betriebsmaschine selbst,

gleichgültig, ob es ein Erzeuger oder eine Triebmaschine ist. Hierbei lässt sich das oben bei der Hilfsmaschine erwähnte Verfahren, nämlich eine direkte empirische Aichung des Voltmeters, nicht anwenden, denn die Klemmenspannung hängt von dem Betriebsstrom ab und kann daher bei derselben Umdrehungszahl sehr verschieden sein. Ferner hängt sie von der Erregung der Betriebsmaschine ab, sodass bei derselben Umdrehungszahl die elektromotorische Kraft ganz verschiedene Werte haben kann. Es lassen sich also diese von äusserlichen Verhältnissen abhängigen Einflüsse nicht durch empirische Aichung eines Voltmeters beseitigen; es ist aber möglich, die genannten äusseren Einflüsse in dem Voltmeter so zur Geltung zu bringen, dass sie auf seine Angaben denselben Einfluss ausüben, wie auf die Klemmenspannung der Maschine, und dies ist der Gegenstand der Neuerung. Zur Erläuterung dessen sei zunächst angenommen, es handle sich um eine Betriebsmaschine mit konstanter Erregung. Da unterscheidet sich bekanntlich die elektromotorische Kraft von der Klemmenspannung nur durch den Spannungsabfall iw, wenn i den Betriebsstrom und w den Widerstand der Betriebsmaschine bedeutet. Schliesst man nun ein Voltmeter an die Ankerklemmen an und versieht dasselbe mit einer geeigneten Kompensation, welche dem Betriebsstrom und dem inneren Widerstande proportionel ist und welche den Ausschlag des Voltmeters um so viel verkleinert, als der Spannungsabfall iw ausmacht, so giebt das Voltmeter nicht die Klemmenspannung, sondern die elektromotorische Kraft an, und da diese unter der gemachten Voraussetzung der Umdrehungszahl proportional ist, so kann das Instrument statt auf elektromotorische Kraft auf Umdrehungszahl geaicht werden. Handelt es sich nun um eine Maschine, die keine konstante Erregung hat, so bedarf es noch einer zweiten Kompensation, welche den Ausschlag des Voltmeters ebenso beeinflusst, wie eine Aenderung der Erregung die elektromotorische Kraft. Die Kompensationen können in der Weise ausgeführt werden, dass man auf das betreffende Messinstrument, dessen Angaben zunächst von der Klemmenspannung abhängen, zusätzliche magnetische oder elektrostatische Felder oder Kräfte oder Ströme, oder magnetische Kräfte oder induzierte Ströme einwirken lässt. Das betreffende Messinstrument braucht auch nicht ein Voltmeter zu sein, sondern kann eine durch die Klemmenspannung in Rotation versetzte Scheibe oder Trommel oder ein Zahnrad sein, auf welches dann ebenfalls eine geeignete Kompensation einwirkt. Bei elektrischen Fahrzeugen kann die Aichung des Instrumentes auch unmittelbar nach Geschwindigkeiten oder nach dem zurückgelegten Weg erfolgen.

—n.

## GESCHÄFTLICHES.

**Absatz von Dampfmaschinen im Auslande.** Wenn auch von einer Besserung des Inlandsgeschäftes noch wie vor wenig zu spüren ist, so ist es doch den beteiligten Kreisen in letzter Zeit vielfach gelungen, grössere Abschlüsse im Auslande zu lohnenden Preisen zu erzielen, namentlich, wenn sie in der Lage waren, durch besonders günstige Garantieen die englische, amerikanische und belgische Konkurrenz aus dem Felde zu schlagen. So sind der Firma R. Wolf, Magdeburg-Buckau, jüngst grössere Aufträge auf ihre neuen Patent-Heissdampf-Compound -Lokomobilen aus Russland, Oesterreich, Belgien und Schweden zugeflossen. Wie wir hören, hat sich diese Firma infolge der mit dieser wirklich modernen Maschinengattung fortlaufend erzielten, überaus günstigen Betriebsergebnisse entschlossen, den Bau auch auf kleinere Maschinen desselben Systems für Leistungen von 30 bis 90 Pferdestärken auszudehnen. Mit diesen nach dem Eincylindersystem gebauten Patent-Heissdampf-Hochdruck-Lokomobilen stellt genannte Firma der Industrie eine Betriebskraft zur Verfügung, die an Wirtschaftlichkeit alle bisher bekannten Dampfmotoren, ebenso auch die neuerdings vielfach genannten Generatorgas-Anlagen weit hinter sich lässt und damit die Konkurrenzfähigkeit der kleineren und mittleren Betriebe ausserordentlich erhöht. Die Firma R. Wolf hat bereits einige Typen fertiggestellt und im Dauerbetriebe erprobt, wobei sie alle an sie gestellten Erwartungen gerechtfertigt haben, sodass in aller Kürze diese interessante Neuerung auf dem Maschinenmarkte erwartet werden darf.

Es ist ein erfreuliches Zeichen für die Lebenskraft unserer einheimischen Industrie, dass unsere alten Firmen auf ihren wohlerworbenen Lorbeeren nicht ausruhen, sondern im wuchtigen Fortschritt die einmal eingenommene Führerrolle gegen alle Angriffe erfolgreich zu verteidigen wissen.

**Die Maschinenfabrik E. Franke & Co. in Berlin NW.,** Schiffbauerdamm 37, sendet uns den Spezialkatalog ihrer Abteilung II: Bedarfsartikel der Elektrotechnik und Akkumulatoren-Industrie, welcher eine grosse Anzahl von Typen für Platten, Gläser etc., sowie eine reiche Auswahl von Apparaten und Hilfsmitteln für die Herstellung und den Gebrauch von Akkumulatoren enthält. Der Katalog wird Interessenten gern zugesandt.

**Eine Statistik der Rentabilität von Aktien-Gesellschaften.** Eine ebenso interessante wie wissenschaftlich wertvolle Statistik der Rentabilität, Kapitalien etc. der Aktien-Gesellschaften im Handelskammerbezirke Dresden hat mit grossem Aufwand an Zeit und Mühe die Dresdner Handelskammer veranstaltet und kürzlich veröffentlicht. Sie umfasst die drei wegen des allgemeinen Geschäftsniederganges besonders interessanten Jahre 1899, 1900 und 1901 und giebt ein Bild von den Veränderungen, die sich im Laufe dieser Zeit in den Kapitalien und Erträgnissen der einzelnen Gesellschaften, grosser Gruppen derselben und ihrer Gesamtheit vollzogen haben. Die Hauptergebnisse sind folgende:

Im Jahre 1899 bestanden im Kammerbezirke 195 Aktien-Gesellschaften mit einem regelmässig arbeitenden Kapitale von 595,7 Millionen Mark, 1900 202 Gesellschaften mit 640,8 Millionen Mark, 1901 192 Gesellschaften mit 603,9 Millionen Mark Kapital. Im Jahre 1900 ging 1 Gesellschaft ein, 8 kamen hinzu; 1901 betrug der Abgang 11, der Zuwachs 1. Das regelmässig arbeitende gesamte Kapital brachte einen durchschnittlichen Rohertrag 1899 von 10,7 %, 1900 von 9,4 % und 1901 von 7,7 %.

Den höchsten Rohertrag erbrachte das regelmässig arbeitende Kapital (also nicht nur das Nominal-Aktienkapital) in folgenden drei Gruppen (in %):

| | 1899 | 1900 | 1901 |
|---|---|---|---|
| Glasfabriken | 19,6 | 21,5 | 21,3 |
| Fabriken photographischer Papiere und Apparate und Kunstdruckanstalten | 15,2 | 14,7 | 18,5 |
| Brauereien | 16,1 | 14,4 | 13,0 |

Die geringste Verzinsung ergaben:

| | 1899 | 1900 | 1901 |
|---|---|---|---|
| Elektrizitätswerke | 9,3 | 3,3 | 5,5 |
| Unternehmungen der Papier- und Cellulose-Industrie | 8,7 | 8,3 | 6,4 |

Von 1899 bis 1901 sank das nominelle Aktienkapital von 448,9 auf 415,7 Millionen Mark, also um

33,2 Millionen oder 7,4 %; die Dividende (der Reingewinn) sank in der gleichen Zeit um 15,2 Millionen Mark, nämlich von 37,9 auf 22,7 Millionen Mark; in Prozenten des eingezahlten Kapitals bedeutet dies ein Sinken von 9,6 % auf 5,2 %. Wenn man berücksichtigt, dass die meisten Aktionäre ihre Aktien zu einem wesentlich höheren als dem Nominalwert erwarben, dann ergiebt sich, dass das in den Aktien-Gesellschaften des Kammerbezirks Dresden angelegte Kapital im Jahre 1901 sich in Wirklichkeit mit etwa 4 bis 4½ % verzinste, gegenüber dem Risiko der Anlage gewiss sehr mässig. Ausserdem ist diese Aufstellung ein Beweis dafür, auf welch schwachen Füssen die in letzter Zeit in den Tageszeitungen so häufig aufgetauchte Behauptung über die vorzügliche Rentabilität der Papierfabriken steht.

**Die deutsche elektrotechnische Industrie in Südamerika.** Es besteht dort eine ganze Reihe von grossen elektrischen Anlagen, die von deutschen Firmen ausgeführt sind. Ausser die von Siemens & Halske gebauten Stadtzentralen in Mexiko, Para und Bahia, sowie der von derselben Firma herrührenden Strassenbahnanlage in Rio de Janeiro hat auch die Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft eine Stadtzentrale und Strassenbahnanlage in Santiago di Chile errichtet, während sie eine Zentrale in Rosario soeben ausführt. Von den beiden bedeutendsten Zentralen in Buenos Aires, welche sich im Besitze der Deutsch-Ueberseeischen Elektrizitätsgesellschaft befinden, ist die eine ein Werk der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft, während die andere von der Union Elektrizitätsgesellschaft ausgeführt wurde. Letztere Firma liefert auch die elektrische Ausrüstung der grössten Strassenbahn in Buenos Aires, der Anglo-Argentina, welche bereits teilweise im Betriebe ist und nach ihrer Vollendung eine Länge von 115 km haben wird. Die zugehörige Kraftzentrale mit drei Unterstationen von zusammen ungefähr 14000 PS Maschinenleistung befindet sich gegenwärtig im Bau und wird von derselben Firma ausgeführt. Besonders interessant sind diese deutschen Erfolge deshalb, weil sie sozusagen unter den Augen der gefürchteten amerikanischen Konkurrenz errichtet wurden.

## BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

**Neuburger, Dr. Albert. Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker für das Jahr 1903.** VII. Jahrgang. Berlin. Verlag von M. Krayn. Preis M. 4,—.

Alles, was wir über die bei der Neubearbeitung der siebenten Auflage massgebenden Gesichtspunkte zu sagen hätten, ergiebt sich am besten aus der Vorrede, die wir deshalb nachstehend in ihren Hauptpunkten wörtlich wiedergeben:

»Die Schwierigkeiten bei der Bearbeitung der neuen Auflagen des Kalenders mehren sich von Jahr zu Jahr. Der Grund für diese Thatsachen liegt darin, dass auf elektrochemischem Gebiete die Kluft zwischen Theoretikern and Praktikern von Jahr zu Jahr eine grössere wird. Die elektrochemische Theorie wandelt ihre eigenen Wege — in erster Linie in Deutschland — und hat sich den Bedürfnissen der Praxis absolut nicht anzuschmiegen vermocht. So hat sie, um nur einige Beispiele anzuführen, direkt Begriffe geschaffen, die in der Praxis nie und nimmer Eingang finden werden — es sei nur an die „Energieknoten", an die „Kilojoules" u. s. w. erinnert! Viele und hervorragende Vertreter der Technik verhalten sich, wie ja allgemein bekannt, sogar ablehnend gegen die Grundlage, auf welcher die moderne elektrochemische Theorie sich aufbaut: gegen die Ionentheorie. Wie wenig sich der moderne Theoretiker darüber klar wird, wessen die Praxis bedarf, dafür ist das beste Beispiel der Umstand, dass dem Herausgeber des Kalenders allen Ernstes von einem Theoretiker zugemutet wurde, er solle unter dem Kapitel „Technische Elektrolyse" die Arbeiten von Förster über die Elektrolyse der Alkalien eingehender berücksichtigen, als es bisher schon geschehen war, Arbeiten, die, so verdienstvoll sie auch an und für sich sind, bei der heute so vollkommenen und meist abgeschlossenen Durchbildung der Betriebsmethoden einen nennenswerten Einfluss auf den Betrieb nicht haben und auch vielfach schon wegen der Art der Versuchsordnung nicht haben können. Derselbe Theoretiker glaubt an die Existenz organisch-elektrochemischer Grossbetriebe. Die Erkenntnis, dass auf elektrochemischem Gebiete Theorie und Praxis ihre verschiedenen Wege gehen, bricht sich auch bei den Männern der Wissenschaft auf elektrochemischem Gebiete immer mehr Bahn — der Praktiker war sich schon längst darüber klar! Der beste Beweis hierfür sind die Worte, mit denen Kohlrausch and Holborn ihr Werk über das Leitvermögen der Elektrolyte einleiten: „Nur die reine Wissenschaft hat sich bisher mit dem elektrolytischen Leitvermögen beschäftigt und manchen Nutzen davon gezogen. Die angewandte Chemie von der Analyse im Laboratorium bis zu den Betrieben chemischer Fabriken hat von dieser Grösse nur geringen Gebrauch gemacht." Ostwald sprach auf der neunten Hauptversammlung der deutschen Elektrochemischen Gesellschaft den geschmackvollen Satz aus: „Der Gaul der Elektrochemie befindet sich nicht gerade in glänzendem Futterzustande." Er hätte besser gesagt, der Gaul der **theoretischen** Elektrochemie, denn mit den Erfolgen der **praktischen** Elektrochemie hat man allen Grund, vollkommen zufrieden zu sein. In Amerika, England und Frankreich, in der Schweiz, in Oesterreich und in Deutschland befinden sich elektrochemische Betriebe, die sich in Bezug auf Umfang and Grösse der Produktion getrost jedem rein chemischen Betriebe an die Seite stellen können. Selbst die Theoretiker konnen sich dieser Einsicht nicht verschliessen — wurde doch einer der Ihren nach Amerika abgesandt, um die dortigen Betriebe zu studieren.«

»Der Herausgeber eines Kalenders für Elektrochemiker darf sich weder ganz auf Seite der Theoretiker, noch ganz auf Seite der Praktiker stellen: er muss versuchen, beiden Teilen nach Möglichkeit gerecht zu werden; sein Bestreben muss es in erster Linie sein, ein Werk zu schaffen, das sowohl im wissenschaftlichen Laboratorium, wie in der Technik mit Vorteil benutzt werden kann. Dieser Gedanke war es, der bei der Bearbeitung der neuen, nunmehr siebenten Auflage, zur Richtschnur wurde. Es wurde in dem Kalender eine grosse Anzahl von Tabellen aufgenommen, die dem Theoretiker bei seinen rein wissenschaftlichen und theoretischen Arbeiten im Laboratorium wohl zu statten kommen werden. Dabei wurden die alten Tabellen, die sich in der Praxis bewährt haben, an deren Gebrauch sich der Praktiker im Laufe langer Jahre gewöhnt hat, und die endlich infolge ihrer Einfachheit für praktische Bedürfnisse den von den Theoretikern geschaffenen bei weitem vorzuziehen sind, beibehalten. Man wird also, um nur ein Beispiel anzuführen, in dieser Auflage des Kalenders die Tabellen über das Leitvermögen der Elektrolyte in doppelter Form antreffen: einmal berechnet auf $Ohm^{-1}\ cm^{-1}$, also in der Form, wie sie in den wissenschaftlichen Laboratorien jetzt mehrfach gebraucht werden; daran schliessen sich die

alten auf Quecksilber als Einheit bezogenen Zahlen für das Leitvermögen an, die für die Praxis viel brauchbarer sind, und die, wie dem Herausgeber neben seiner eigenen Erfahrung eine Umfrage, sowie das Urteil vieler Praktiker bewiesen haben, wohl auch in aller Zukunft im praktischen Betriebe werden beibehalten werden, nicht aus Hang am Althergebrachten, sondern weil sie in der That besser zu handhaben sind. Das Gleiche, was hier vom Leitvermögen gesagt ist, gilt noch von einer grossen Anzahl anderer Begriffe, so z. B. von den Kalorien, die der Theoretiker der Elektrochemie in anderer Grösse anwendet, als der Praktiker, von den Bildungswärmen u. s. w. u. s. w. Leider ist auch die „Wasserstoff-Sauerstofffrage" noch nicht definitiv entschieden und Theoretiker und Praktiker stehen sich gerade hier sehr scharf gegenüber.«

»Aus dem Gesagten geht hervor, dass der Kalender dieses Jahr bedeutend erweitert und vergrössert werden musste, und dass die Aufnahme zahlreicher neuer und die Revision aller alten Tabellen nötig wurde. Ich hoffe, dass der Kalender seinen Zweck erfüllen und sowohl dem Theoretiker wie dem Praktiker ein brauchbares und in allen Fächern zuverlässiges und praktisches Handbuch sein möge! Von den zahlreichen Verbesserungen und Vergrösserungen, durch welche sich die neue Auflage von der alten unterscheidet, erwähnen wir nur die neu berechneten Aequivalentgewichte und elektrochemischen Aequivalente, die Ueberführungszahlen, die Tabellen über das Leitvermögen, eine Anzahl neuer Spannungsreihen und Potentiale, die Berücksichtigung neuerer Arbeiten über Zersetzungsspannungen u. s. w. Die im Laufe des letzten Jahres besonders geförderte Erkenntnis über Elemente, insbesondere Normalelemente, wurde bei der Bearbeitung eingehend berücksichtigt, ebenso wurde das Kapitel „Elektroanalyse" erweitert und vergrössert. Das Gleiche gilt von den Tabellen über Bildungswärme, sowie von dem Kapitel „Technische Elektrolyse". Bei Bearbeitung des letzteren wurde der Grundsatz, nur solche Zahlen zu geben, die aus technischer und praktischer Erfahrung hervorgegangen sind, strikt beibehalten; es ist dies ein Kapitel, das sich ausschliesslich an den Praktiker richtet und es konnte deshalb bei Bearbeitung desselben Wünschen von Seiten reiner Theoretiker, deren krasseste wir oben mitgeteilt haben, nicht Rechnung getragen werden. Auch bei der Auswahl der zu besprechenden Verfahren war der eben gekennzeichnete Gesichtspunkt ausschliesslich und allein massgebend; es wurden nur solche aufgenommen, über die praktische Erfahrungen vorliegen.«

## PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21f. B. 28977. Elektrische Glühlampe mit Leiter zweiter Klasse. A. Bachner, Tempelhof.

Kl. 21a. Sch. 18696. Füllungsmasse für Fritter. Ferd. Schneider, Fulda.

Kl. 21h. R. 14826. Vorrichtung zur Beheizung von Luft- und ähnlichen Bädern für Laboratoriumszwecke. Dr. Claudius Regaud, Lyon.

Kl. 21c. S. 15730. Schmelzstöpsel. Joseph Sachs, Hartford, Conn. V. St. A.

Kl. 21g. St. 7604. Verfahren zur Herstellung eines radioaktiven Metallüberzuges. Dr. Richard Sthamer und Richard Kasch, Hamburg, Nobelshof.

Kl. 21a. T. 8373. Verfahren zur Nutzbarmachung von aus der Ferne durch den Aether gesandten Einwirkungen. Nikola Tesla, New York.

Kl. 21a. T. 7611. Verfahren und Vorrichtung zur Nutzbarmachung von aus der Ferne durch den Aether oder die Erde oder beide gesandten Impulsen oder Schwingungen. Nikola Tesla, New York.

Kl. 21b. H. 27749. Mit einer Antimon-Zink-Legierung betriebene Thermosäule. Albrecht Heil, Frankfurt a. M., Rothschildallee 3.

Kl. 21h. R. 16344. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von positiven Polelektroden aus einer Kupferschwefelverbindung. Josef Rieder, Genf.

Kl. 21b. W. 16560. Sammlerelektrode aus neben oder über einander angeordneten gerippten Streifen von leitendem Stoff. Adolf Wilde, Glinde b. Hamburg.

Kl. 21c. M. 20843. Quecksilbersicherung, Zus. z. Anm. M. 19857. Eduard Mies, Heidelberg, Schneidemühlstr. 7.

Kl. 21f. F. 15629. Auswechselbare, mit Flüssigkeit gefüllte Doppelglocke für Glühlampen. J. C. Fleming, Summit, Union. V. St. A.

Kl. 30l. C. 10922. Tragbarer Ozon-Inhalationsapparat. Emile Coustau, Paris.

Kl. 48a. L. 16862. Verfahren zur Verhütung des Reissens und Abrollens galvanoplastischer Niederschläge. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen.

Kl. 12b. W. 17973. Elektrolytischer Apparat für kontinuierlichen Betrieb mit silberpressenartig zusammengefügten und von einander durch Diaphragmen getrennten doppelpoligen Elektrodenplatten. Adolf Wünsche, Charlottenburg, Spandauerstr. 2.

Kl. 21b. W. 18635. Verfahren zur Herstellung von Elektroden aus Kupferoxyd. G. Adolf Wedekind, Hamburg, Neuerwall 43.

Kl. 21f. B. 30250. Bogenlampe, deren Elektroden beide nach unten oder oben gerichtet sind. Zus. z. Pat. 135133. Fa. Hugo Bremer, Neheim a. Ruhr.

Kl. 21f. G. 15928. Verfahren zum Anlassen von Wechselstromlampen. General Electric Company, New-York.

Kl. 39b. B. 31296. Verfahren zur Herstellung eines Isoliermittels für elektrische und andere Zwecke. Dr. Frits Basenau, Amsterdam.

Kl. 48d. B. 29401. Verfahren zum Ueberziehen von elektrisch leitenden Gegenständen mit Metallen oder zur Uebertragung von Stoffen vermittels des elektrischen Lichtbogens. Fa. Hugo Bremer, Neheim a. d. Ruhr.

Kl. 21b. D. 12150. Elektrode aus Zink. Dr. Carl Düsing, Aachen, Lousbergstr. 8.

Kl. 21b. R. 16316. Herstellung von Elektrodenplatten mit aus nicht leitendem Stoff bestehendem Masseträger. Zus. z. Pat. 116469. Albert Ricks, Berlin, Hafenpl. 3.

Kl. 21f. S. 13980. Verfahren zur Herstellung elektrischer Leitkörper. Eberhard Sander, Berlin, Friedrichstr. 41.

Kl. 40a. B. 30686. Amalgamator. William Felix Bedell, Theodore F. Adams & Duncan, Mc. Phail, Kaslo, Canada.

Kl. 21b. D. 12341. Thermo-Element. Dr. S. Paul Drossbach, Freiberg i. S.

Kl. 48a. G. 16576. Verfahren zur Herstellung galvanischer Metallniederschläge aller Art unter Zusatz von stickstoffhaltigen Stoffen. Emanuel Goldberg, Moskau.

Kl. 21f. B. 29650. Zünder für Bogenlampen. Zus. z. Pat. 132278. Fa. Hugo Bremer, Neheim a. d. Ruhr.

Kl. 21c. Sch. 18601. Vorrichtung zum zeitweisen Ueberladen von Sammelbatterien. Friedrich Wilhelm Schneider, Eschersheim b. Frankfurt a. M.

Kl. 40a. L. 17192. Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Metallen, insbesondere Kupfer und Zink, aus ihren Erzen mittels unlöslicher Anoden. Dr. Stanislaw Laszczynski, Miedsianka b. Kielce, Russ. Polen.

Kl. 20k. F. 15546. Elektrischer Leiter. Felten & Guilleaume Carlswerk Akt.-Ges., Mülheim a. Rh.

Kl. 21f. S. 14990. Leuchtkörper für elektrisches Glühlicht. Zus. z. Pat. 133701. Eberhard Sander, Berlin, Friedrichstr. 41.

Kl. 48a. H. 26608. Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung dichter und glatter Metallniederschläge unter Verwendung von um eine senkrechte Achse sich drehenden Kathoden. Herbert Champion Harrison, London.

Erteilungen.

Kl. 12i. 136678. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten und Perchloraten. Pierre Lederlin, Chedde, Frankr.

Kl. 21f. 136619. Elektrische Lampe, bei welcher Gase oder Dämpfe von Quecksilber oder ähnlichen Substanzen zum Leuchten gelangen. General Electric Company Schenectady, New-York.

Kl. 39b. 136623. Verfahren zur Darstellung eines gegen Elektrizität isolierenden und zugleich wasserdichten Produktes. F. H. Bowden, London, u. S. H. Dodd, Blackheath, Engl.

Kl. 21a. 137253. Verfahren zur Erhöhung der Wirksamkeit von Frittröhren. Akt.-Ges. Mix & Genest, Telephon- und Telegraphenwerke, Berlin.

Kl. 21b. 137142. Sammlerelektrode, bei welcher in den grösseren Durchbrechungen einer metallenen Tragplatte mit wirksamer Masse gefüllte Behälter aus Metall durch Stauchung festgepresst sind. Thomas Alva Edison, Llewellyn Park, V. St. A.

Kl. 21c. 137145. Blitzableiter, dessen Elektroden in einem Glasrohr eingeschlossen sind. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21g. 137146. Röntgen-Röhre mit umschmelzbaren Elektroden. Dr. Th. Guilloz, Nancy.

Kl. 40a. 137160. Verfahren zur Ueberführung von Metallsulfiden in Sulfate durch Behandeln mit Ozon oder ozonisierte Luft. Antonin Germot, Asnières, Seine, u. Henri Edmont Louis Fiévet, Paris.

Kl. 40a. 137259. Verfahren zur Verarbeitung von Kupfer durch Elektrolyse. Luis de Torres y Quevedo, Santander, Spanien.

Kl. 40a. 137315. Anodenträger für die Verarbeitung von pulverförmigem metallischen Kupfer. Luis de Torres y Quevedo, Santander, Spanien.

Kl. 21f. 137459. Elektrische Bogenlampe. L. B. Codd, Nottingham.

Kl. 21f. 137507. Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen in der Luft erzeugten schädlichen Stickstoffdioxyd. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21f. 137568. Leuchtkörper für elektrisches Licht. Zus. z. Pat. 133701. Eberhardt Sander, Berlin, Friedrichstrasse 41.

Kl. 21f. 137569. Leuchtkörper für elektrisches Glühlicht. Eberhardt Sander, Berlin, Friedrichstr. 41.

Kl. 21f. 137576. Verfahren zur Herstellung von Körpern, die bei gewöhnlicher Temperatur elektrisch leitend sind. Eberhard Sander, Berlin, Friedrichstr. 41.

Kl. 21h. 137436. Elektrode für elektrische Oefen aus Kohle oder Graphit mit in der Hitze widerstandsfähigem Ueberzuge. Otto Vogel, Berlin, Nürnbergerstr. 61.

Kl. 12k. 137697. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydroxylamin. Zus. z. Pat. 133457. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Manheim.

Kl. 21f. 137788. Verfahren zum Anlassen von Elektrolyt-Bogenlampen. Zus. z. Pat. 117214. Ewald Rasch, Potsdam, Neue Königstr. 25.

Kl. 21g. 137593. Röntgenröhre. Friedrich Dessauer, Aschaffenburg.

Kl. 21f. 137809. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für Bogenlampen aus einem Carbid, welches von Wasser zersetzt wird. Dr. Herman J. Keyzer, Amsterdam.

Kl. 21b. 137930. Verfahren zur Beschleunigung der Diffusion bei elektrischen Stromsammlern. Schweizer Akkumulatorenwerke Tribelhorn, A.-G., Zürich.

Kl. 21d. 137977. Verfahren zur Herstellung von Dynamobürsten aus metallischem Material. Louis Boudreaux, Paris.

Kl. 21c. 137989. Schmelzsicherung, deren Schmelzfaden zum sichern Löschen des Lichtbogens sich in einem Oelbade befindet. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21f. 138018. Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen erzeugten schädlichen Dämpfe. Zus. z. Pat. 137507. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21f. 138019. Verfahren zur Beseitigung der durch elektrische Entladungen oder durch den elektrischen Lichtbogen erzeugten schädlichen Dämpfe. Zus. z. Pat. 137507. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21f. 138081. Bogenlampe für mehrphasige Ströme. Società Generale Italiana Edison di Elettricità, Mailand.

Kl. 21f. 138082. Rauchfilter für Bogenlampen mit rauchbildenden Elektroden. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21f. 138135. Aus Osmium bestehende Fäden für elektrische Glühlampen und Verfahren zu ihrer Herstellung. Dr. Carl Auer von Welsbach, Wien.

Gebrauchsmuster.

Kl. 12a. 183698. Elektrisch geheizter Apparat zur gefahrlosen Destillation explosiver oder leicht entzündlicher Flüssigkeiten. Dr. Frits Haufland, Berlin, Friedensstr. 108.

Kl. 21c. 183680. Elektrische Schmelzsicherung, bestehend aus einer den Schmelzdraht und einen Gaserzeuger einschliessenden Hülse mit verkleideter Oeffnung als Mittel zum Anzeigen einer Unterbrechung des Schmelzdrahtes. Harry Leonard Morse, Boston.

Kl. 21f. 183492. Wasserdichter elektrischer Beleuchtungskörper für mehrere symmetrisch und parallel der Längsachse eingestellte Glühlampen, deren abnehmbare Isolierstofffassungen an einsteckbaren, seitlichen Kontaktschienen einzeln oder hintereinander schaltbar sind. Adolf Schuch, Worms.

Kl. 21g. 183415. Einschiebbares, die Drehung der Elemente verhinderndes Elementengestell für elektrische Induktions-Beleuchtungsapparate o. dgl. Paul Mollmann, Berlin, Bülowstr. 57.

Kl. 21g. 183503. Evakuierte Röhren mit daran befestigter regulierbarer Funkenstrecke. Fabrik elektrischer Apparate Dr. Max Levy, Berlin.

Kl. 30f. 173435. Mit Kohlen und gekühlten Metallelektroden ausgerüsteter Bogenlichtscheinwerfer für Heizzwecke. Robert Otto, Berlin, Luisenstr. 22a.

Kl. 31a. 183857. Kombinierter elektrischer Glas- und Wasserglas Schmelzofen mit Benutzung der Heizung des Kühlofens für fertige Glasware als Vorheizoog. Dr. August Voelker, Köln a. Rh., Werderstr. 28.

Kl. 21b. 184371. Trockenelement mit einer mit Flüssigkeit gefüllten Vorratskammer. Paul Keimes, Krefeld, Rheinstr. 45.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW

# Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.





**IX. Jahrgang. Heft 10. Januar 1903.**




## VAKUUMAPPARAT ZUR ELEKTROLYSE VON LÖSUNGEN, WELCHE WÄHREND DER ELEKTROLYSE GASFÖRMIGE ZERSETZUNGSPRODUKTE LIEFERN.

Von *W. Barnes.*

Es ist ein bekanntes Verfahren, die Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung eines Vakuums auszuführen. Die bisher zu diesem Zweck angewendeten Apparate gestatten jedoch nicht, eine ununterbrochene Elektrolyse auszuführen. Der nachstehend beschriebene Apparat stellt nun eine Vakuumeinrichtung dar, die vorzugsweise die ununterbrochene Elektrolyse von Lösungen ermöglicht, welche gasförmige Zersetzungsprodukte liefern.

Fig. 86 zeigt eine Seitenansicht,

Fig. 87 einen Aufriss der Einrichtung.

Von dem Hauptbehälter 1, welcher vorteilhaft eine Heizvorrichtung und eine mechanisch betriebene Rührvorrichtung besitzt, geht ein Speiserohr 11 aus, welches zweckmässig mit Regelungsvorrichtungen, z. B. Regelungsventilen 12, versehen ist, um die zu elektrolysierende Flüssigkeit aus dem Hauptbehälter 1 etwa durch Vermittelung der Zwischenbehälter 2 und der Rohre 14 in die selbstthätigen Speisungsregeler 3, aus welchen die zu elektrolysierende Flüssigkeit in die Elektrodenräume gelangt, zu leiten. Die Speiseleitung 11 führt den Elektrolyten zu den Einlässen 13 der Behälter 2, welche zweckmässig nicht in Verbindung mit dieser Leitung stehen. Die Zuführungsleitungen 14 sind vorteilhaft mit einem isolierenden Teil 15 ausgestattet, um eine elektrische Leitung durch diese Apparatenteile zu vermeiden; zur Beobachtung der Temperatur der nach den Zellen fliessenden Flüssigkeit ist es zweckmässig, an den Regelern ein Thermometer 16 anzuordnen. An jedem Regeler 3 ist ferner eine Leitung 17 (Fig. 87) angebracht, welche mit Zweigrohren 18 ausgestattet ist, um die Flüssigkeit nach den Zellenkammern zu führen. Es ist zweckmässig, an den Zellen mit Ventilen versehene Wasserstandsgläser 19 anzuordnen, welche die unteren und oberen Teile der Zellen verbinden, um die Standhöhe des Elektrolyten in den Zellen anzuzeigen und eine Gasprobe bezw. eine Probe des Elektrolyten daraus nehmen zu konnen. Das Ausflussende der Leitungen 14 ist mit einem geeigneten Schwimmerventil 20 innerhalb der selbstthätigen Speiseregeler ausgestattet. Hier befindet sich das Ventil ausser Berührung mit den entwickelten Gasen, welche dasselbe

zerstören würden, wenn es in einer Zellenkammer angeordnet wäre. Das Schwimmerventil 20 ist so angebracht, dass es selbstthätig schliesst, sobald der Stand der Lösung in der Regelungskammer 3 und somit auch in den Zellen eine bestimmte Höhe erreicht

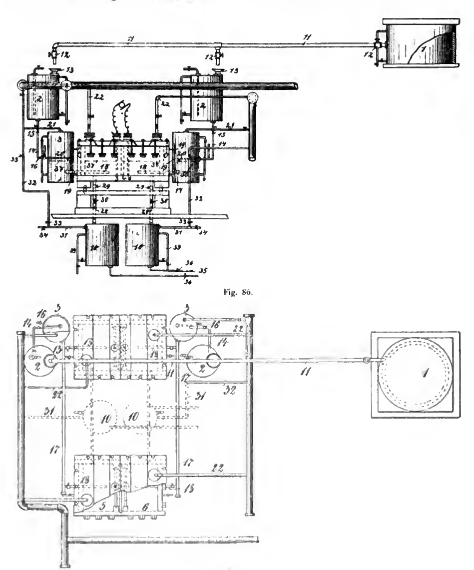


Fig. 86.

Fig. 87.

hat; dieses Ventil öffnet sich dagegen selbstthätig, wenn die Lösung unterhalb des gewünschten Standes fällt. Die von den Zuführungen 17 abzweigenden Speiserohre 18 sind in der Regel offen, können jedoch durch Ventile geschlossen werden. Die Lösung

steht daher unter normalen Verhältnissen in den Zellen ebenso hoch, wie in den Regelern 3. Damit bei vorliegendem Apparat Vakuum in einer oder in beiden Kammern jeder Zelle erzeugt und aufrecht erhalten werde, ist es notwendig, dass auf die Lösung in den Speiseregelern kein atmosphärischer Luftdruck wirkt; denn beim Vorhandensein eines solchen würde die Lösung aus den Regelern in die Zellen gedrückt werden und das in letzteren aufrecht erhaltene Vakuum stören. Diese Speiseregeler sind daher gasdicht geschlossen und mit ihren oberen Teilen durch Rohre 21 mit den entsprechenden Vakuumleitungen verbunden, so dass dasselbe Vakuum in den oberen Teilen der Regler und ebenso in den oberen Teilen der Elektrodenkammern aufrecht erhalten wird, welch letztere z. B. durch ein geeignetes poröses Diaphragma 4 gebildet werden. Auf der einen Seite derselben befindet sich die Anode, auf der anderen die Kathode. Die Deckel sind derart eingerichtet, dass sie den Durchgang der Stromleitungen gestatten, ohne die Zelle undicht zu machen und das Vakuum in den Zellkammern zu stören. Das Diaphragma oder die Scheidewand 4 reicht zweckmässig von oben bis unten durch die Zelle; derjenige Teil von 4, welcher über der normalen, durch die Linie 37-38 angedeuteten Oberfläche der Lösung sich befindet, ist nicht porös. Der untere Rand der Scheidewand ist zweckmässig ebenfalls nicht porös, so dass die Unterkante einen festen Halt hat. Die Zellen bestehen aus einem geeigneten Stoff, z. B. aus Holz, Cement oder dergl., und sind in geeigneter Weise, zweckmässig mittelst eines mehrteiligen Deckels derart hermetisch verschliessbar, dass in jeder Kammer ein teilweises Vakuum aufrecht erhalten werden kann, und ein leichtes Abheben des Deckels ermöglicht wird, um das Innere der Zellen beobachten bezw. reinigen zu können. Die Zellen werden zweckmässig in Reihenschaltung gebracht. Aus den oberen Teilen der gebildeten Kammern führen mit Regelungsventilen versehene Rohre zu der entsprechenden Vakuumleitung. Jede Vakuumpumpe ist mit einer Ableitung verbunden, welche die Produkte der Elektrolyse nach irgend einem Aufnahmebehälter führt.

Da durch die Elektrolyse und die Entfernung der Gase der Elektrolyt in den Zellen schwächer wird, so dass er von Zeit zu Zeit erneuert werden muss, so sind, damit die Elektrolyse ununterbrochen vor sich gehen kann und nicht etwa durch Entfernung des ausgebrauchten Elektrolyten unterbrochen wird, Hülfsvakuumbehälter 10 zur Entfernung des ausgebrauchten Elektrolyten aus den Kammern 5 und 6 angeordnet, welche derart wirksam sind, dass gleichzeitig frische Lösung durch die Zuleitungen 18 zugelassen werden kann. Zu diesem Zweck ist jede Kammer 5 und 6 mit einem Auslassrohr 28 ausgestattet, welches ein geeignetes Regelungsventil 29 und zweckmässig einen isolierenden Abschnitt 30 besitzt, welche zu den Hülfsvakuumbehältern 10 führen. Dieselben sind an ihren oberen Enden mit einem Rohr 31 versehen, von welchem zu der entsprechenden Vakuumhauptleitung ein Rohr 32 führt, welches zweckmässig mit einem Regelungsventil 33 versehen ist. Die Rohre 31 können durch Oeffnung der Ventile 34, die sich nahe an ihren freien Enden befinden, mit der freien Luft in Verbindung gesetzt werden. Jeder der Behälter 10 ist mit einem Auslassrohr 35 ausgestattet, um den verbrauchten Elektrolyten abzulassen, der gegebenenfalls nochmals wieder benutzt werden kann, indem man ihn mittelst einer Pumpe in einen mit dem Hauptbehälter in Verbindung stehenden Behälter befördert, von wo sein Abfluss in geeigneter Weise geregelt werden kann. Die Ablassbehälter 10 besitzen ausserdem zur Beobachtung des Flüssigkeitsstandes Schaugläser 39. Sobald die an den Rohren 28 angebrachten Ventile 29 offen sind, fliesst der ausgebrauchte Elektrolyt aus den Zellen in die Behälter 10, da in diesen Behältern und den Zellen bezw. den Kammern 5 und 6 dasselbe Vakuum erzeugt wird. Die Hülfsbehälter können je nach Wunsch beide oder einzeln in Thätigkeit gesetzt werden.

Das erforderliche Vakuum wird in geeigneter Weise durch Vakuumpumpen erzeugt. Wenn in den Behältern 10 ein Vakuum (d. h. teilweises Vakuum nicht zuerst erzeugt würde, würde wegen des aufwärts gerichteten Druckes der Luft oder Flussigkeit in den Behältern 10 der Elektrolyt aus den Kammern nicht in die Behälter fliessen können.

Wie in der Zeichnung beispielsweise veranschaulicht, sind die beiden Vakuumbehälter 10 mit 2 Zellen verbunden, der eine mit den Anodenkammern und der andere mit den Kathodenkammern der Zellen. Es können jedoch noch weitere in Reihenschaltung befindliche Zellen je nach Wunsch und Erfordernis (je nach der Grösse der Anlage) angeschlossen werden.

Wenn auch dieser Apparat zur Elektrolyse der verschiedensten Elektrolyte verwendet werden kann, so ist er doch vorzugsweise zur Elektrolyse von Lösungen geeignet, die

während der Elektrolyse an jeder Elektrode Gas entwickeln. Wenn z. B. eine Chlorammoniumlösung elektrolysiert wird, so wird Chlorgas in der Anodenkammer und Ammoniakgas in der Kathodenkammer erzeugt; diese beiden Gase werden durch die Evakuierungsvorrichtungen unaufhörlich während der Elektrolyse abgezogen.

Die beschriebene Einrichtung ermöglicht es, den ausgebrauchten Elektrolyten entweder aus einer oder aus beiden Zellenkammern zu entfernen und durch frische Lösung aus dem Reservoir 1 ohne Unterbrechung des Verfahrens zu ersetzen. Ferner gestattet der Apparat, einige Zellen aus der Reihe während seiner Wirksamkeit behufs Ausbesserung, Erneuerung oder Reinigung auszuschalten, ohne die Thätigkeit der anderen Zellen zu unterbrechen oder ihre Wirksamkeit zu stören.

Wo eine grosse Anzahl von Zellen (z. B. 50 bis 100 oder mehr) in Reihen angewendet werden sollen, würde die Regelung der Zufuhr durch Handhabung der Ventile 12 durch einen Arbeiter eine grosse Unsicherheit verursachen; es ist daher die Anbringung einer sich selbstthätig regelnden Zuflussvorrichtung zu empfehlen. Doch ist es wünschenswert, auch in diesem Falle die Ventile 12 beizubehalten, damit sie benutzt werden können, falls die selbstthätigen Zuflussregeler mangelhaft arbeiten sollten.

Die luftdicht verschlossenen und evakuierten Zellen vorliegender Erfindung können gewünschtenfalls zur fraktionierten Elektrolyse verwendet werden, indem die Zellen mit einander kommunizieren.

Dieselben können ferner in jeder geeigneten Art gebaut sein. Die Elektroden können sich drehen, hohl und gelocht sein, die Elektrodenkammern können cylindrisch und in einander angeordnet sein u. s. w.

Die Höhe des Vakuums beträgt zweckmässigerweise z. B. für die Elektrolyse des Chlorammoniums 130 bis 260 mm, jedoch giebt ein solches von 390 mm noch bessere Resultate. Die praktischen Versuche im Grossbetrieb haben gezeigt, dass ein grösseres Vakuum als 390 mm keinen besonderen Vorzug verdient, jedoch mag auch hierin die Grösse des Betriebes Aenderungen zulassen.

---

## ÜBER DIE BEURTEILUNG VERZINKTER EISENWAREN.

Von *Carl Richter*. (Schluss.)

Wir sind auch hier lediglich auf sog. Grenzproben angewiesen, bei welchen die verzinkten Waren vergleichsweise bis zu einem bestimmten Grad beansprucht und nachgesehen wird, ob sie diese Beanspruchung ertragen oder nicht. Danach werden sie für gut oder schlecht erklärt, ohne dass dabei zahlenmässige Resultate erhalten werden können. Beispielsweise werden verzinkte Drähte in der Weise geprüft, dass man einen Draht

von 5 mm Durchmesser in 5 spiraligen Windungen
» 4 » » » 6 » »
» 3 » » » 7 » »
» 2,5 » » » 8 » »

auf einen gleich starken Draht aufwindet, und zwar so, dass die genannte Anzahl von Windungen auf 15 cm Länge desselben gleichmässig verteilt wird. Dabei darf weder ein Reissen noch ein Abblättern des Zinküberzuges stattfinden.

Es lässt sich nicht leugnen, dass solche, fast ohne alle Hilfsmittel ausführbaren Proben dem Praktiker gute Dienste leisten; für das Studium der Festigkeitseigenschaften sind sie aber ungenügend. Würde es trotz der bestehenden Schwierigkeiten gelingen, rationelle Messmethoden zu finden, so würde dies zwei wesentliche Vorteile haben: einerseits könnte man auf Grund der erhaltenen Resultate die praktischen Prüfverfahren quantitativ ausbilden, andererseits die Festigkeitseigenschaften verschiedener Verzinkungsprodukte zahlenmässig vergleichen.

Ist $\lambda$ die Verlängerung einer Stange von der ursprünglichen Länge l und dem Querschnitt q durch ein Gewicht P, so ist bekanntlich, solange P und $\lambda$ proportional bleiben, und wenn $\lambda$ und l in mm, q in $mm^2$ und P in kg gemessen wurde:

$$E = \frac{l}{\lambda} \cdot \frac{P}{q}$$

der Elastizitätsmodul in $kg/mm^2$

$$\sigma = \frac{P}{q}$$

die Normalspannung in kg/mm²

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} = \frac{P}{q} \cdot \frac{\lambda\, q}{l\, P} = \frac{\lambda}{l}$$

die Dehnung für die Kraft P bezw. die Normalspannung $\sigma$ (ohne Benennung) und

$$\alpha = \frac{\varepsilon}{\sigma} = \frac{\lambda\, q}{l\, P}$$

der Dehnungskoeffizient in mm²/kg.

Von den verschiedenen Normalspannungen und -Dehnungen würden uns namentlich interessieren:

$\sigma'$ bezw. $\varepsilon'$

nämlich Spannung und Dehnung an der Elastizitätsgrenze und

$\sigma''$ bezw. $\varepsilon''$

nämlich Spannung und Dehnung an der Belastungsgrenze.

Die eine Methode bestände darin, dass man die Plattierungen auf schmelzflüssigem oder elektrolytischem Wege so auf der Eisenunterlage herstellt, dass sie sich von derselben abheben lassen. Die vorstehend genannten Grössen liessen sich sodann nach bekannten Verfahren ermitteln. Dabei sind jedoch zwei Voraussetzungen zu machen: erstens, dass der Ueberzug auf der Zwischenschicht bezw. unter Vermittlung derselben mit denselben Festigkeitseigenschaften entsteht, wie auf der unpräparierten blanken Eisenfläche, und zweitens, dass beim Ablösen des Metallhäutchens nicht gewisse Spannungen verschwinden, welche in denselbem vorhanden sein können, so lange dasselbe auf der Eisenfläche haftet.

Bei den elektrolytischen Niederschlägen ist letztere Befürchtung ausgeschlossen, bei den aus schmelzflüssigem Zustand erhaltenen Ueberzügen ist dieselbe berechtigt, wie sich bei Betrachtung der thermischen Eigenschaften ergeben wird.

Um diese Bedenken zu eliminieren, dürften folgende Vorschläge Beachtung verdienen:

Man stellt den zu prüfenden Zinküberzug auf einer Fläche A B (Fig. 88) her, welche zwei Eisenkörpern I und II angehört, die an der Trennungsfläche sehr sorgfältig auf einander geschliffen und sodann mit einer Zwinge fest zusammengepresst und unverrückbar in solcher Lage erhalten werden, dass bei b kein Höhenunterschied oder Winkel entsteht. Lässt man sodann an den beiden Körpern I und II (den Angriffskörpern für die Zerreisskraft oder kurz Zerreisskörpern) messbare Kräfte angreifen, die senkrecht auf den Querschnitt abwirken, und steigert diese allmählich so lange, bis der Zinküberzug bei b zerreisst, so hat man, sobald auch der Querschnitt desselben bekannt ist, die Zerreissfestigkeit $\sigma''$ gefunden. Zur Bestimmung der Grössen E und $\varepsilon$ ist dieses Verfahren nicht geeignet, weil wegen $l = 0$ und $\lambda = 0$ E und $\varepsilon$ unbestimmt werden. Für die Durchführung dieses Prinzipes sind verschiedene Apparate denkbar; einer derselben ist in Fig. 89 dargestellt.

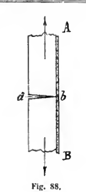



Fig. 88.

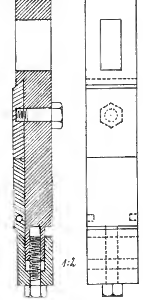



Fig. 89.

Eine Möglichkeit, die Festigkeit der Zinkplattierungen direkt auf der Unterlage zu bestimmen, würde sich ergeben, wenn letztere einem Material angehört, das bis zur Elastizitätsgrenze eine grössere Dehnung besitzt als Zink bis zur Bruchgrenze. Greift nämlich (in Fig. 90) an dem unteren Ende

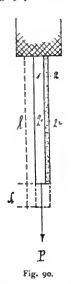


Fig. 90.

eines aus Material 1 und aus Zink 2 bestehenden Stabes eine Kraft $P$ an, so werden sich beide fest aneinander haftende Körper um dasselbe Stück $\lambda$ strecken; sie haben somit für die Kraft $P$ die gemeinschaftliche Dehnung $\varepsilon = \frac{\lambda}{l}$. Da bei dem Material 1 die Elastizitätsgrenze nicht überschritten wird, gilt für dasselbe die Gleichung $\sigma_1 = \varepsilon E_1$, und es ist für einen Querschnitt $q_1$ die dasselbe angreifende Kraft

$$p_1 = q_1 \varepsilon E_1;$$

somit die im Zink wirkende

$$p_2 = P - p_1.$$

Findet daher bei einer gewissen Kraft $P$ ein Zerreissen des Zinküberzuges statt, so ist dessen Zerreissfestigkeit:

$$\sigma'_2 = \frac{p_2}{q_2} = \frac{P - p_1}{q_2} = \frac{P - q_1 \varepsilon E_1}{q_2}.$$

$E_1$ wird, nach dem Ablösen der Zinkhaut, durch einen mit dem Material 1 allein wiederholten Versuch, bei welchen zusammengehörige Werte von $\lambda$ und $P$ ermittelt werden, oder durch Longitudinalschwingungen bestimmt.

Dehnbarkeit und Festigkeit der Zinkplattierung kommen hauptsächlich bei Deformationen der verzinkten Gegenstände in Betracht, und ist dabei zu beachten, dass das Zink die äussere Faserschicht bildet, also einer stärkeren Beanspruchung ausgesetzt ist, als das Grundmetall.

### 8. Die Haftbarkeit.

Darunter wird die Eigenschaft einer Plattierung verstanden, mit dem Grundmetall mehr oder weniger fest verbunden zu sein. Ihrem Wesen nach ist sie also die Festigkeit des plattierten Gegenstandes in der Berührungsfläche der beiden heterogenen Metalle. Ihre Masseinheit ist demnach, wie bei der Festigkeit das $kg/mm^2$.

Es ist klar, dass eine wirklich feste Verbindung von Eisen und Zink nur dort stattfinden kann, wo sich diese beiden Metalle ohne Zwischenschicht berühren und dass die Haftbarkeit in der Verbindungsfläche umso grösser sein wird, je mehr Berührungspunkte vorhanden sind. Dieser Grundsatz hat für beide Verzinkungsmethoden seine Berechtigung.

Ein Unterschied besteht nur hinsichtlich der Einwirkung des geschmolzenen Zinks und gewisser Zusätze und ferner der Wärme einerseits, sowie der Badflüssigkeit und der Ionen andererseits auf die fremdartige Zwischenlage. Letztere sind nicht fähig, Zwischenkörper zu entfernen, und wenn dies geschieht, so ist es zufolge der damit verbundenen Verunreinigungen des Bades mit anderweitigen Nachteilen verbunden. Bei der Heissverzinkung dagegen wird die Eisenoberfläche beim Eintauchen teilweise gereinigt. Die Wärme verdampft einzelne Substanzen, andere werden im Zinkbad oder in Salmiak aufgelöst. Man begnügt sich daher bei der Heissverzinkung in der Regel mit einer minder sorgfältigen Reinigung, kann aber überzeugt sein, dass, wenn trotz der genannten Einwirkungen Zwischenkörper zurückbleiben, diese auf die Haftbarkeit des Zinküberzuges ebenso nachteilig wirken, wie bei der Elektroplattierung.

An jenen Stellen, wo das Zink vom Eisen durch eine Zwischenlage getrennt ist, sollte man, streng genommen, zwei Haftbarkeiten unterscheiden, eine zwischen Zink und Fremdkörper und die andere zwischen Fremdkörper und Eisen; es ist jedoch praktischer, von diesen Unterschieden abzusehen und einfach von einer Haftbarkeit des Zinks auf der Unterlage zu sprechen und allenfalls nachzusehen, wie dieselbe durch das Vorhandensein von Fremdkörpern beeinflusst

wird. In der Regel wird dieselbe vermindert, so dass bei Deformationen, Stössen etc. leicht ein »Abblättern« des Zinküberzuges stattfindet.

Die Prüfung auf Haftbarkeit geschieht praktisch in der Weise, dass man die Beanspruchungen, welche die verzinkten Waren bei der Verwendung erfahren würden, an kleineren Probestücken nachahmt, oder dass man die Plattierungen mit der Kratzbürste behandelt. Dieselben bestehen für Zink aus Messingdrähten von 0,05—0,15 mm Durchmesser. Die Prüffläche wird mit einer Abkochung von Seifenwurzel in Wasser angefeuchtet und die Bürste mit sanftem Druck darüber geführt. Auch Zirkularkratzbürsten mit 400—500 Touren per Minute sind im Gebrauch. Dass bei solchen Proben dem Gutdünken des Probierers ein weiter Spielraum gewährt ist, liegt auf der Hand.

So wie durch fremdartige Zwischenschichten die Haftbarkeit beeinflusst wird, geschieht dies auch noch durch einige andere Umstände, welche noch erwähnt werden mögen. Bei der Heissverzinkung findet an jenen Stellen, wo sich Zink und Eisen berühren, eine Legierung beider Metalle statt, während bei der Abscheidung in Form von Ionen angenommen wird, dass sich das Zink einfach auflagert. Bei zweckmässiger Vorbereitung der Eisenoberfläche ist aber die Haftbarkeit der elektrolytischen Niederschläge so gross, dass sich dieselbe durch blosse Adhäsion nicht erklären lässt und man zu der Annahme berechtigt ist, dass auch in diesem Fall auf eine gewisse, wenn auch geringe Tiefe eine Einlagerung platzgreift.

Ferner scheint die Glätte oder Rauhigkeit der Eisenfläche auf die Haftbarkeit wesentlich Einfluss zu haben, was insofern begreiflich erscheint, als dadurch die Anzahl der Berührungspunkte vermindert oder erhöht wird. Immer ist für die Haftbarkeit der erste, hauchdünne Niederschlag massgebend, und es kann als ein gutes Zeichen betrachtet werden, wenn sich die Waren im Bade sofort mit einer gleichmassigen Zinkschicht überziehen. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass die Haftbarkeit eine ausserordentlich wichtige Eigenschaft einer Plattierung ist, und es würde von grossem Wert sein, rationelle Methoden zu ihrer Messung zu besitzen. Die Prinzipien, welche dabei in Anwendung kommen können, sind folgende:

In den Eisenkörper $K$ (Fig. 91), auf dessen Fläche $AB$ der zu prüfende Zinküberzug haftet, ist ein schwach konischer Dorn eingeschliffen, dessen Endfläche $f$, welche dem

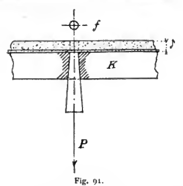



Fig. 91.

Zink zugekehrt ist, genau in die Ebene $AB$ fällt. Der Ueberzug wird nötigenfalls auf elektrolytischem Wege auf eine solche Dicke $\delta$ verstärkt, dass zum Abscheren des über $f$ liegenden Cylinders eine grössere Kraft nötig ist, als zum Abreissen des Dorns von dem Zinküberzug. Lässt man nun in der Verlängerung der Achse des Dornes eine allmählich wachsende Kraft $p$ wirken, so wird bei einem gewissen Wert $P$ derselben der Dorn von dem Zinküberguss abreissen, und es ist dann die Haftbarkeit

$$\mu = \frac{P}{f}.$$

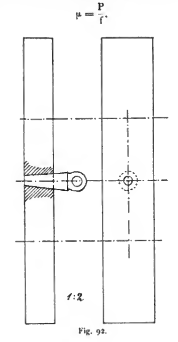



Fig. 92.

Die Fläche *AB*, inklusive der zugehörigen Dornfläche, kann man verschieden präparieren und auf diese Weise die Einflüsse verschiedener Oberflächenbeschaffenheiten auf die Haftbarkeit von elektrolytischen und schmelzflüssigen Zinküberzügen ermitteln.

Die praktische Ausführung eines solchen Apparates zeigt Fig. 92 und zwar mit einem Dorn. Es können natürlich in die Fläche auch mehrere Dorne eingesetzt werden.

Aus den Einzelresultaten wird man dann das arithmetische Mittel nehmen, oder man wird zwischen der lokalen und der Durchschnittshaftbarkeit unterscheiden in jenen Fällen, wo die Resultate erheblich von einander abweichen.

Bei geringen Haftbarkeiten kann man auch ein Abreissen des Zinkniederschlages von der Eisenunterlage bewirken, wenn man einen Zerreisskörper *Z* (Fig. 93) mit Kitt oder

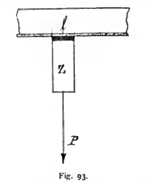



Fig. 93.

Lot auf einen Teil *f* des Zinküberzuges befestigt und letzteren sodann, soweit er nicht zur Probefläche gehört, durch chemische Lösung entfernt. Lässt man nun wieder an *Z* eine allmählich steigende Kraft angreifen, bei deren Betrag *P* sich die Probefläche *f* vom Eisen trennt, so ist die Haftbarkeit

$$\mu = P/f$$

Das Verfahren setzt voraus, dass sowohl die Haftbarkeiten Zink-Kitt und Kitt-Zerreisskörper, sowie auch die Festigkeit des Kittes, bezw. Lotes grösser sind, als die Haftbarkeit Zink-Eisen. Würde der Zerreisskörper schon bei einer Kraft $p < P$ abreissen, ohne Zink und Eisen getrennt zu haben, so wäre wenigstens der Beweis erbracht, dass diese Haftbarkeit grösser ist als $p/f$.

Auf eine nähere Erörterung dieser Bestimmungsmethoden wollen wir nicht eingehen; es mag nur noch erwähnt werden, dass die Haftbarkeit zwar grösser sein kann als die Festigkeit des Zinküberzuges, dass aber die Zinkfestigkeit praktisch als ihr Maximum betrachtet werden muss, weil sich grössere Haftbarkeiten zwar konstatieren, aber nicht messen lassen.

9. Die chemische Zusammensetzung.

Die auf schmelzflüssigem Wege erhaltenen Ueberzüge sind ziemlich verschieden von denen, welche durch Elektrolyse hergestellt wurden, insofern erstere in der Regel grössere Mengen fremder Metalle enthalten, die in letzteren vollständig fehlen. Diese Beimengungen waren entweder schon im Rohmaterial enthalten oder wurden absichtlich dem Zinkbad zugesetzt. Im Handelszink, welches die Schmelze bildet, können nämlich vorkommen: Blei, Eisen, Kadmium, Arsen, Antimon, Zinn, Kohlenstoff, Kupfer, Schwefel, Sauerstoff, zuweilen auch Indium. Fast alle diese Körper verschlechtern die Qualität des Zinks in zweifacher Weise: sie vermindern nämlich sowohl die Festigkeit wie auch die Widerstandskraft gegen chemische Agentien. So z. B. macht ein Bleigehalt über 1,5 % das Zink mürbe und rissig. Eisen wirkt bei gleichzeitigem Bleigehalt sehr nachteilig. Bei 0,2 % Eisen wird das Zink härter; ebenso bei 0,5 % Kupfer. Zinn macht es brüchig; Schwefel verschlechtert alle Eigenschaften; Sauerstoff als Zinkoxyd macht es teigig beim Guss etc.

Nach einigen Vorschlägen werden aber einzelne dieser Metalle der Zinkschmelze absichtlich oder während des Verzinkungsprozesses unabsichtlich in grösserer Menge beigemengt. So wurden z. B. statt Zink auch folgende Legierungen empfohlen:

a) 1 Teil Zink + 1 Teil Zinn,
b) 1 Teil Zink + 7 Teile Zinn + 3 Teile Blei,

da sie besser den Atmosphärilien standhalten sollen. Jedenfalls sind sie auch viel teurer als Zink.

Zinküberzüge, die aus Schmelzen erhalten wurden, aus denen sich bereits Hartzink ausscheidet, dürften stark eisenhaltig und Zinkschmelzen über Blei stark bleihaltig sein.

Es lässt sich demgemäss annehmen, dass die auf schmelzflüssigem Wege erhaltenen Verzinkungen noch unreiner als Handelszink sind und dass deren Verunreinigungen etwa 2—3 % betragen durften.

Im vorteilhaften Gegensatz zu den auf schmelzflüssigem Wege erhaltenen Ueberzügen sind die elektrolytischen Niederschläge, je nach der Beschaffenheit des Bades und der Anoden chemisch reines Zink, wenn nicht

absichtlich Bäder für legierte Niederschläge angewendet wurden. Im ungünstigsten Fall werden Spuren von Blei, Eisen, Kadmium vorkommen, die zusammen kaum 0,1% ausmachen und daher die Eigenschaften des Niederschlages in keiner Weise beeinflussen.

In besonderen Fällen hat man versucht, mit dem Zink zugleich Aluminium oder Aluminium und Zinn oder Magnesium niederzuschlagen. Die Untersuchung auf diese Verunreinigungen und Beimengungen geschieht nach bekannten analytischen Methoden, wobei man bei der Probenahme Verunreinigungen der Probe mit dem Grundmetall zu vermeiden hat.

### 10. Die Widerstandskraft.

Diese Eigenschaft bezeichnet die Fähigkeit des Zinküberzuges, chemischen Agentien zu widerstehen. Sie hängt ab von der chemischen Beschaffenheit der Zinkplattierung und jener der einwirkenden Stoffe, in gewissem Grade auch von der Struktur des Ueberzuges, von der Temperatur und von der galvanischen Stellung des Zinks oder dessen Legierungen zu der Eisen- oder Stahlsorte, welche die Unterlage bildet. Hinsichtlich der chemischen Beschaffenheit sind legierte und unlegierte Zinke zu unterscheiden, wobei in letzteren die Nebenbestandteile nur in solchen Mengen vorkommen, wie es durch die Herstellung des Handelszinks oder Elektrolytzinks bedingt ist. Bei den unlegierten Zinksorten ist die Widerstandskraft umso geringer, je mehr Verunreinigungen sie enthalten. Indem diese nämlich gegenüber dem Zink elektronegativ sind, entstehen Lokalströme, welche den Angriff auf das Zink begünstigen. Je reiner also das Zink ist, desto inaktiver ist es, und dieser Umstand sichert der galvanischen Methode ein ziemliches Uebergewicht über die Heissverzinkung.

Denn wenn es auch unvermeidlich ist, dass die Widerstandskraft dort beansprucht wird, wo dies zum Schutz des Eisens geschieht, ist es doch unerwünscht, wenn das Zink durch interne Wirkungen verbraucht wird, bevor es den beabsichtigten Zweck erfüllt hat. Diese Erkenntnis mag wohl der Grund gewesen sein, weshalb bei der Heissverzinkung statt Zink feine Legierungen mit Zinn oder Blei und Zinn in Vorschlag gebracht wurden. Wir werden aber sehen, dass dadurch die Widerstandskraft zwar gehoben, dafür aber die Schutzkraft, welche mit jener in gegensätzlicher Verbindung steht, vermindert wird.

Im vorteilhaften Gegensatz hierzu stehen die legierten Zinke des elektrolytischen Verfahrens, insofern hier gerade elektropositive Metalle einlegiert werden, bei welchen Lokalaktionen sogar das Zink schützen und auch die Rostschutzkraft erhöht wird.

Was die Abhängigkeit der Widerstandskraft von den verschiedenen chemischen Agentien anbelangt, so wurde bereits erwähnt, dass die elektrolytischen legierten und unlegierten Zinke den Vorzug verdienen. Spezieller lässt sich, wegen der Mannigfaltigkeit der in Betracht kommenden Stoffe, auf diese Frage nicht eingehen; nur darauf möge hingewiesen werden, dass die einschlägigen Prüfungen genau unter den Gesichtspunkten angestellt werden müssen, welche bei der Verwendung der verzinkten Gegenstände in Betracht kommen. Man wird also verzinkte Dachbleche vor allem auf die Einwirkung der Atmosphärilien, verzinkte Holzschrauben auf den Angriff durch Tannin, organische Säuren, verzinkte Rohre auf die Widerstandskraft gegenüber jenen Flüssigkeiten prüfen, welche durch dieselben fortgeleitet werden sollen etc.

Durch solche Versuche wird man zugleich neues Material für die Beantwortung der Frage gewinnen, unter welchen Umständen sich die Anwendung galvanisierter Eisenwaren empfiehlt und wo deren Verwendung ausgeschlossen oder mindestens unzweckmässig ist.

Auch die Struktur und Oberflächenbeschaffenheit des Zinküberzuges ist auf dessen Widerstandskraft von Einfluss. Es ist bekannt, dass aus grosser Hitze erstarrtes Zink grobkrystallinischer ist und von Säuren leichter angegriffen wird als jenes, welches vor dem raschen Erstarren vorerst auf eine seinem Schmelzpunkt näher liegende Temperatur gebracht wurde. Es ist ferner bekannt, dass Zink im fein zerteilten Zustand das Wasser zersetzt.

Haben also elektrolytische Zinkniederschläge eine rauhe Oberfläche, die aus einer Unzahl mikroskopischer, mit ihren Ecken und Kanten vorstehender Krystalle besteht, so wird sie sich, wenn auch ursprünglich vollkommen regulinisch, viel früher und auf eine grössere Tiefe oxydieren, als ein blanker, glatter Ueberzug. Wir sehen dies auch bei anderen Metallen: Eine blank polierte Eisenfläche hält sich viel länger rostfrei als eine rauhe Fläche desselben Metalls unter ganz gleichen Umständen.

Da Zink, bezw. dessen Legierungen mit dem Eisen ein galvanisches Element bilden, so werden alle Umstände, welche auf eine Erhöhung seiner elektromotorischen Kraft und eine Verminderung des Leitungswider-

standes der metallischen und elektrolytischen Leiter einwirken, die Widerstandskraft vermindern.

Schliesslich mag noch daran erinnert werden, dass höhere Temperaturen die chemische Aktion begünstigen, also die Widerstandskraft schwächen.

11. Die Schutzkraft.

Dies ist eine, unter Vermittlung der Angriffsstoffe erfolgende elektrochemische Einwirkung des Zinks auf das Eisen, welche sich in der Weise äussert, dass bis auf eine gewisse Entfernung von der Zinkgrenze eine reduzierende Wirkung auf das Eisen ausgeubt wird, welche die Rostbildung verhindert.

In demselben Masse, wie die Erhöhung der elektromotorischen Kraft des in Betracht kommenden galvanischen Elementes und die Verminderung des Leistungswiderstandes die Widerstandskraft an der Zinkgrenze vermindert, erhöhen sie die Schutzkraft. Widerstandskraft und Schutzkraft verhalten sich dort wie Aufwand und Gewinn. Statt des Eisens wird Zink angegriffen, und die Schutzkraft dauert nur solange, wie metallisches Zink vorhanden ist. Wenn die Zinkdecke nur dünn und auch diese schon grösstenteils oxydiert ist, wie es bei manchen elektrolytischen Niederschlägen vorkommt, kann die Schutzkraft nur gering sein. Es empfiehlt sich daher, unter gewisse Verzinkungsstärken nicht herabzugehen. Man will beobachtet haben, dass sich die galvanische Wirkung in manchen Fällen auch unter der Decke von Zinkoxyd oder basischem Zinkkarbonat fortgesetzt hat.

Die Schutzkraft des Ueberzuges ist umso grösser, je grösser der Unterschied des Lösungsdruckes des plattierten Metalls gegenüber jenem des Eisens ist. Elektronegative Zusätze vermindern die Schutzkraft, elektropositive erhöhen sie. Sie ist die elektromotorische Kraft des Elementes — Plattierung — Feuchtigkeit — Eisen, wobei unter Feuchtigkeit im allgemeinen die angreifende, stets elektrolytisch leitende Substanz verstanden sein mag. Die Schutzkraft ist positiv oder negativ, je nachdem das plattierte Metall oder das Eisen die Lösungselektrode bildet und kann in Volt gemessen werden.

Die Breite der blanken Zone von der Zinkgrenze bis zur Rostgrenze ist die »Schutzweite«. Man kann sie ziemlich scharf begrenzt erhalten, wenn man auch die Zinkgrenze gradlinig, nach der Kante eines Lineals, herstellt. Will man sodann das Rosten durch Einwirkung von Flüssigkeiten (mit Essig angesäuertem Wasser etc.) beschleunigen, so ist es am besten, dieselben durch einmaliges Ueberfahren mit einem Pinsel in dünner Schicht aufzutragen, weil sich andernfalls leicht Rostteilchen mechanisch auf die blanke Zone hinüberziehen, welche die Beobachtung täuschen.

Karmarsch sagt: »Nach Versuchen scheint es, als ob bei Gegenständen, welche der Witterung in der Luft ausgesetzt sind, die schützende Kraft sich ungefähr auf einen einen Abstand von 4 bis 6 mm erstreckt und folglich die von Zink entblössten Stellen höchstens 12 mm breit sein dürfen, um rostfrei zu bleiben.« Ich fand bei obiger Behandlung bei einer Verzinkungsstärke von 0,07 mm die Schutzzone 2,5 mm und bei einer Stärke von 0,02 mm jene Zone 0,8 mm breit.

12. Die thermischen Eigenschaften.

Hier kommen hauptsächlich das Schwindmass und die Wärmeausdehnung in Betracht, Speziell bei der Heissverzinkung die Differenz derSchwindung des Zinks und der Kontraktion des Eisens zwischen dem Erstarrungspunkt des Zinks (412° C.) und der gewöhnlichen Temperatur (etwa 20°C.) und im allgemeinen die Differenz der Wärmeausdehnungen beider Metalle.

Das Schwindmass des Zinks ist 1/62, die Kontraktion des Eisens (wenn wir Schmiedeeisen als Beispiel wählen) innerhalb des genannten Temperaturintervalls etwa der zehnte Teil. Wenn also Zink am Eisen erstarrt und sodann mit dem Eisen abkühlt, erleidet es eine Dehnung von $(1 - 0{,}1)\frac{1}{62} = 0{,}0145$, ein sehr erheblicher Betrag, der zu weiteren Untersuchungen auffordert, umsomehr, da das Zink bei einer Temperatur von 200° C., welche jedenfalls durchlaufen werden muss, sehr grosse Sprödigkeit zeigt, und jene Dehnung darauf schliessen lässt, dass im Zinküberzug starke Spannungen entstehen werden, welche die Festigkeit desselben sehr vermindern würden.

Bei elektrolytischen Niederschlägen sind wohl solche Bedenken ausgeschlossen, da deren Bildung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt. Es kommt aber auch hier und bei heissverzinkten Gegenständen überdies die erhebliche Differenz der linearen Wärmeausdehnungen in Betracht. Der Ausdehnungskoëffizient des Zinks ist nämlich 2- bis $2^1/_2$ mal grösser als jener des Eisens. Es werden daher auch in elektrolytischen Niederschlägen, wenn dieselben Temperaturen ausgesetzt werden, die über oder unter Erzeugungs-

temperatur liegen, Druck- und Zugspannungen entstehen, welche allerdings viel kleiner sein werden wie jene, welche sich für heissverzinkte Gegenstände mit Berücksichtigung des Schwindmasses ergeben.

13. Die veränderten Eigenschaften des Grundmetalls.

Solche Veränderungen kommen wohl nur bei der Heissverzinkung in Betracht und zwar einerseits durch die oberflächliche Bildung von Hartzink, andererseits durch die Einflüsse der Erwärmung und Abkühlung. Wenn auch durch Bemessung der Eintauchdauer der Angriff des geschmolzenen Zinks auf das Eisen bis zu einem gewissen Grade herabgemindert werden kann, wird sich derselbe bei sehr dünnen Gegenständen immerhin durch eine Verminderung der Festigkeit geltend machen. Welche Einflüsse Erwärmung und Abkühlung auf die elastischen Eigenschaften haben können, ist hinlänglich bekannt.

Hiermit glaube ich die wesentlichen Momente, welche für die Beurteilung verzinkter Eisenwaren massgebend sind, besprochen und zugleich eine Basis für die rationelle Prüfung plattierter Waren im allgemeinen geschaffen zu haben. Die nächste Aufgabe würde sein, auf dieser Grundlage die exakten und praktischen Prüfverfahren zu vervollkommnen und die erhaltenen Resultate für die Entwicklung der Methoden zu verwerten.

---

## ELEKTROLYTISCHE LÄUTERUNG ZUSAMMENGESETZTER METALLE.

Von *T. Ulke*. (Schluss.)

Durch Besichtigung der bedeutendsten elektrolytischen Werke in Amerika und andern Ländern und durch eingehendes Studium der oben beschriebenen Verfahren zur Läuterung zusammengesetzter Metalle kam ich zur Ueberzeugung, dass dieselben alle an einem grundsätzlichen Mangel leiden, dass sie nämlich nicht genügeng kontinuierlich oder nicht genügend praktisch von industriellen Gesichtspunkten aus sind, um mit dem gut eingeführten Oxford'schen Trennungsverfahren für alle Zwecke erfolgreich konkurrieren zu können. Letzteres Verfahren ist seiner Natur nach im wesentlichen mechanisch und beruht auf einem Flussprozess, das verhältnismassig billig arbeitet; dasselbe wird augenblicklich in Amerika ausschliesslich angewandt, wenn es sich um Gewinnung grösserer Mengen Nickel handelt, das zur Fabrikation guten Nickelstahls und zum Giessen guter Anoden zum Vernickeln rein genug ist.

Das Ergebnis vieler Versuche und Untersuchungen war schliesslich das, dass ich die Lösung des Problems fand. Für das von mir erdachte praktische und kontinuierliche elektrolytische Verfahren und für die Verbesserungen, die ich in die Kunst der Läuterung zusammengesetzter Metalle einführte, erhielt ich das vom 4. März 1902 datierte U. S. Patent No. 604 699 und ein am 18. März erteiltes canadisches Patent No. 75 192.

Meine Erfindung ist vor allem darauf berechnet, Kupfer und Nickel von kommerzieller Reinheit aus nickelhaltigen Kupfersubstanzen zu gewinnen, wenn es sich auch ganz im allgemeinen auf die elektrolytische Läuterung von fast allen Legierungen oder bessemerisierten Rohsteinen zweier oder mehrerer Metalle anwenden lässt.

Bei der Läuterung von nickelhaltigen Kupfererzen besteht das Verfahren darin, dass auf elektrolytischem Wege das Kupfer aus der sauren Lösung einer solchen Substanz abgeschieden wird; zu bestimmten Zeitpunkten wird immer eine sehr kleine Menge des Elektrolyten abgenommen, so wie dieser kupferärmer und nickelreicher wird; die in dem abgehobenen Elektrolyten enthaltenen Kupfer- und Nickelsalze werden getrennt, das Nickel wird aus einem nicht sauren Bade des Nickelsalzes vermittelst einer unlöslichen Anode abgeschieden: in regelmässiger Folge werden Teile des arm gewordenen Nickelbades fortgenommen und konzentriert, und ebenso regelmässig werden dem Kupfer- und Nickelbade bezw. die aus den abgenommenen Lösungen erhaltenen Kupfer- und Nickelsalze wieder zugeführt.

Bei den elektrolytischen Methoden zur Läuterung zusammengesetzter Metalle und besonders von nickelhaltigem Kupfererz, die bisher versucht oder vorgeschlagen worden sind,

war es die unveränderliche Praxis und das stete Bemühen, die zusammengesetzten Metalle aufzulösen und die so erhaltenen komplexen Lösungen als Elektrolyt zu benutzen, wobei mit nur einer Ausnahme eine unlösliche Anode zur Abscheidung des einen Metalls — z. B. Kupfer — angewandt wurde, so dass der Elektrolyt schliesslich so arm an Kupfer wurde, dass eine beträchtliche Erhöhung der elektrischen Spannung zur weiteren Abscheidung des Kupfers erforderlich wurde, eine Erhöhung, die bis auf ein ganz unzulässiges Mass ging, wenn man alles oder fast alles Kupfer gewinnen wollte.

Auf diese Weise, und ähnlich auch in dem erwähnten Ausnahmefall, wechselten die Bedingungen der Abscheidung des Kupfers theoretisch von einem Augenblick zum anderen, und praktisch so häufig, dass stete Aufmerksamkeit und erneute Einstellung der elektrischen Verhältnisse erforderlich war, wenn man den wechselnden chemischen Verhältnissen Rechnung tragen wollte. Der nächste Schritt bei einem derartigen alten Verfahren war dann, dass man das Nickel unter wechselnden und deswegen industriell undurchführbaren chemischen und elektrischen Verhältnissen abschied, wobei wiederum eine unlösliche Anode zur Verwendung kam und womit dieselben Unannehmlichkeiten verbunden sind wie bei Verwendung derartiger Anoden zur Kupferabscheidung. Wie wir sahen, hat man in einigen Fällen den Gebrauch einer löslichen Anode, wie z. B. Zink, beim Abscheiden von Nickel vorgeschlagen; hieraus ergab sich jedoch mit Notwendigkeit, dass das abgeschiedene Nickel mit Zink und anderen Metallen der löslichen Anode verunreinigt wurde.

Durch mein verbessertes Verfahren helfe ich diesem Uebelstande ab und gestalte ich die Abscheidung von Kupfer sowohl als von Nickel so gut wie gleichmässig und kontinuierlich, trotzdem ich für die Abscheidung des Nickels gleichfalls eine unlösliche Anode benutze. Die gleichmässige Kontinuierlichkeit meines Läuterungs-Verfahrens ist nicht nur bei Nickelkupfersubstanzen, sondern auch bei anderen zusammengesetzten Metallen gesichert, wenn dieselben aus zwei Metallen bestehen, von denen das eine einen kompakten Niederschlag aus saurer Lösung bildet, bei verhältnismässig niedriger Spannung und Stromdichte, und das andere einen ähnlichen Niederschlag aus nichtsauerer Lösung bei verhältnismässig höherer Spannung und Stromdichte. Die wichtigsten Metalle der erstgenannten Klasse sind Kupfer und Cadmium; die wichtigsten Metalle der zweiten Klasse sind Nickel, Kobalt und Zink. Die zusammengesetzten Metalle, welche daher mit besonderem Vorteil nach meinem Läuterungsverfahren behandelt werden können, sind Kupfer-Nickel, Kupfer-Kobalt, Kupfer-Zink und Cadmium-Zink; aber das wichtigste dieser zusammengesetzten Metalle ist nickelhaltiges Kupfererz, und im Folgenden will ich im Besonderen diese Substanz behandeln, wobei jedoch zu verstehen ist, dass in den wichtigsten Stadien des Läuterungsprozesses Cadmium mit Kupfer und Kobalt oder Zink mit Nickel gleichwertig ware.

Wenn auch jedes nickelhaltige Material nach meinem Prozess behandelt werden kann, so ist es doch von Vorteil, ein Material zu verwenden, das nicht mehr als 20% Nickel und nicht weniger als 80% Kupfer enthalt. Derartiges Nickelkupfer giesse ich zu Platten, hänge dieselben als Anoden in einen geeignet erwärmten Elektrolyten — eine Lösung von Kupfersulfat und Nickel oder Nickelkupfer, die freie Schwefelsäure enthält — und benutze Kupferblech als Kathoden. Wenn man durch den Elektrolyten einen elektrischen Strom von den Anoden nach den Kathoden schickt, so lösen sich erstere allmählich auf und es schlägt sich Kupfer von kommerzieller Reinheit auf den Kathoden nieder. Der Elektrolyt wird wie gewöhnlich nach einer der bekannten Methoden in Zirkulation erhalten.

Da die Anoden nicht aus reinem Kupfer bestehen, würde der Elektrolyt, wenn er nicht erneuert würde, bald an Kupfer merklich ärmer und an Nickel reicher werden. Um daher die unzulässige Anreicherung an Nickel und Konzentrationsverluste an Kupfer zu verhindern und um die Ausbeute an diesen Metallen industriell ausnutzen zu können, nehme ich regelmässig eine gewisse Lösungsmenge fort, die dann in der im weiteren beschriebenen Weise behandelt wird. Die irgendwann wegzunehmende Lösungsmenge muss derartig sein, dass die darin enthaltene Nickelmenge der seit dem letzten Fortnehmen von der Anode aufgelösten Nickelmenge gleich ist. Wenn man sich von dieser Regel leiten lässt, kann man schnell das periodisch wegzunehmende Volumen von Lösung bestimmen. Wenn z. B. die Anode 10% und der Elektrolyt 4—5% Nickel enthalt und die Anode sich in zehn Tagen vollständig auflöst, wenn ferner das gesamte zirkulierende Lösungsvolumen sechsmal so gross ist wie das Volumen des Elektrolyten in den Niederschlagtrögen, so findet man, dass täglich ungefähr 2,5—3% vom gesamten Volumen der Lösung fortge-

nommen werden müssen. Die so fortgenommene Lösungsmenge wird durch eine Menge sauerer Lösung von Kupfersulfat ersetzt, die so gross ist, dass die ursprünglichen Verhältnisse im Elektrolyten wieder hergestellt sind. Ein Teil des zur Ersetzung des Elektrolyten erforderlichen Kupfersulfats wird als Bodensatz oder Nebenprodukt bei der Gewinnung des Nickels erhalten, wie man weiterhin ersehen wird. Dieses Fortnehmen und Ersetzen würde unter gewöhnlichen Bedingungen zu periodisch wiederkehrenden Zeitpunkten zu erfolgen haben; diese Perioden können jedoch in gewissen Fällen so häufig sein, dass das Fortnehmen einer verhältnismässig an Kupfer ärmeren Menge des Elektrolyten und der Ersatz desselben durch einen gleichen Betrag Normallösung so gut wie kontinuierlich vor sich geht.

Das nächste Stadium bei meinem Verfahren besteht in der Trennung der beiden metallischen Bestandteile von dem fortgenommenen sauren Elektrolyten, welcher, wie erwähnt, arm an Kupfer, aber reich an Nickel geworden ist. Dies kann nach irgend einer geeigneten Methode geschehen, z. B. Ausfällen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff in einem Kreisprozess oder Zufügen von Ammoniak oder Ammoniumsulfat (das im letzten Stadium meines Verfahrens erhalten wird) zur erwärmten Lösung, wobei man jedoch letztere immer noch sauer erhält, und darauffolgende Abkühlung der Lösung. Auf diese Weise wird das Nickelsalz aus der Lösung ausgefallt und krystallisiert. Das so erhaltene Salz enthält eine kleine Menge Kupfer, und um alles Kupfer zu entfernen, wird es wiederum aufgelöst und das Fällungs- und Krystallisationsverfahren wiederholt, bis das Nickelsalz so ziemlich frei von Kupfer erhalten wird. Das in der Mutterlauge enthaltene Kupfer wird zur teilweisen Ersetzung des aus dem ursprünglichen Elektrolyten niedergeschlagenen Kupfers benutzt. Das erhaltene Nickelsalz kann als Handelsartikel für irgend welchen Zweck verkauft werden, doch ziehe ich es vor, den Prozess fortzusetzen, um das Nickel zu gewinnen.

Wenn das Nickelsalz in der eben beschriebenen Weise erhalten worden ist, löst man es in Wasser auf und fügt soviel Ammoniak zu, dass die Lösung ammoniakalisch wird. Wenn das Nickelsalz aber wie bei dem erstgenannten Trennungsprozess erhalten worden ist, sich also schon in Lösung befindet, macht man diese Lösung gleichfalls ammoniakalisch. Die ammoniakalische Nickelsalzlösung bildet den Elektrolyten für die elektrolytische Abscheidung des Nickels. Dieselbe ist vorzugsweise heiss zu benutzen.

Beim Niederschlagen des Nickels benutze ich mit Vorliebe Anodenplatten aus Blei oder passivem Eisen und Kathodenplatten aus irgend welchem brauchbaren Material, das jedoch am besten eine Oberfläche aus Nickel hat.

Die Verwendung von Blei als Anodenmaterial dürfte auf den ersten Blick unzulässig erscheinen, wegen der Bildung von Bleisulfat und Bleisuperoxyd an der Oberfläche der Anode, die während der Elektrolyse eintrat; erstere Verbindung ist in Ammoniumsulfat löslich. Es sieht daher aus, als ob die Anode allmählich durch Sulfierung und Auflösung aufgebraucht und das niedergeschlagene Nickel infolge von gleichzeitig niedergeschlagenem Blei so unrein würde, dass es wenig Wert behielte. Ich habe jedoch gefunden, dass dies nicht der Fall ist. Ich habe festgestellt, dass die Bleianode so gut wie intakt bleibt und dass nur eine ganz kleine Bleimenge in Lösung geht und sich zugleich mit dem Nickel niederschlägt; auch diese kleine Menge kann durch Schmelzen entfernt werden. Das auf diese Weise erhaltene Nickel ist meines Erachtens reiner als irgend eine augenblicklich im Handel befindliche Nickelmarke.

Da der Nickelelektrolyt schliesslich arm an Nickel werden würde, wenn man nicht das Metall in der Lösung ersetzte und auch, um die Sättigung der Lösung mit Ammoniumsulfat zu verhindern, nahm ich in regelmässigen Zwischenräumen eine Menge von Elektrolyt aus dem Nickelniederschlags-System und gewann das darin enthaltene Nickel und das Ammoniumsulfat oder Ammonia, wobei letzteres dazu verwandt wurde, den gewöhnlichen Nickelelektrolyten ammoniakalisch zu machen. Nickelsulfat, das aus der fortgenommenen Lösung sowohl aus dem Kupferniederschlags-System als aus dem, wo Nickel niedergeschlagen wurde, erhalten wurde, wird in regelmässigen Zwischenräumen zu dem gewöhnlichen Nickelelektrolyten zugefügt, zum Ersatz des aus letzterem niedergeschlagenen Nickels und zur Erhaltung der Lösung bei normaler Stärke.

Zum Schlusse will ich zusammenfassend feststellen, dass die Versuche, die ich bisher habe anstellen können, darthun, dass mein Verfahren bei industrieller Anwendung in grossem Massstabe ein Nickel von grösserer Reinheit und geringeren Herstellungskosten liefert, als dies bisher bei irgend einem in industriellem Massstabe verwandten Prozesse möglich war.

# DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1902.

Von *Dr. M. Krüger.*

Das rastlose Arbeiten so vieler Forscher auf elektrochemischem Gebiete bringt endlich die schönsten Früchte, vornehmlich in der Technik und Industrie, welche mehr und mehr bestrebt sind, elektrochemische Verfahren auszubeuten und zu versuchen. Besonders in dem Lande der schnellen Entschlüsse entwickelt sich eine ganz ausserordentliche Thätigkeit, und gerade die Amerikaner haben manche Erfolge zu verzeichnen, welche die besten Aussichten auf eine gute Weiterentwicklung der technischen Elektrochemie eröffnen. Ein Bericht von K. Norden über die Elektrochemie auf der panamerikanischen Ausstellung in Buffalo[1]) bespricht die von der amerikanischen elektrochemischen Industrie geschaffenen Unternehmungen und die Produkte derselben, die vornehmlich aus den Wasserkräften des Niagarafalles entstammen. Eine Aufzählung der Gesellschaften, welche den elektrischen Strom zur Erzeugung von Materialien für Technik, Gewerbe und Haushalt ausnützen, lässt den Umfang des bereits Erreichten erkennen. Es sind zu nennen: die Union Carbid Company, die International Acheson Graphite Co. und Carborundum Company, die Ampère Electrochemical Comp., Pittsburgh Reduction Comp., Castner Electrolytic Alcali Comp., Niagara Electro-Chem. Comp. und die Electrical Lead Reduction Company. Dass aber auch in Deutschland ein frischer Zug auf elektrochemisch-technischem Gebiete weht, geht aus einer Zusammenstellung hervor, die H. Danneel über die elektrochemische Metall-Industrie Deutschlands veröffentlicht[2]). Es sind darin die Verfahren mitgeteilt, welche die verschiedenen Fabriken ausüben, besonders eingehend ist die Kupferelektrometallurgie besprochen. In einem vorläufigen Bericht[3]) und einer ausführlichen Publikation[4]) vom gleichen Verfasser werden die auf Elektrochemie und verwandte Gebiete bezüglichen Ausstellungsobjekte der Dusseldorfer Ausstellung besprochen.

Erwähnt sei noch, dass in diesem Jahre der Altmeister elektrochemischer Forschung, Prof. Hittorf, sein goldenes Professoren-Jubiläum an der Akademie, jetzigen Universität Münster feierte. Dass derselbe noch heute rüstig teilnimmt an elektrochemischen Dingen, beweisen verschiedene Arbeiten, welche derselbe neuerdings veröffentlicht hat.

[1—4]) Zts. f. E. VII, 1067; VIII, 137, 631, 733 ff.

### Theoretische Untersuchungen und Abhandlungen.

Für die Theorien der Leitfähigkeit wird eine immer breiter werdende Basis durch Untersuchungen an neuen dissoziierenden Lösungsmitteln geschaffen. Wie P. Walden und M. Centnerszwer[5]) gefunden haben, ist ein hervorragend wirksames Lösungsmittel das flüssige Schwefeldioxyd. Die eigene Leitfähigkeit desselben bei $0^0 = 0{,}96 \cdot 10^{-7}$ rec. Ohm, das Schwefeldioxyd fällt also bezüglich seiner Leitfähigkeit zwischen Wasser und Ammoniak. Ob seine Ionen S und $O^2$ oder SO und O sind, liess sich nicht entscheiden. Das Schwefeldioxyd löst vor allem Haloidsalze, Salze organischer Basen und viele organische Nichtelektrolyte. Die Leitfähigkeit einiger Elektrolyte ist teilweise besser als in wässriger Lösung, es gelten aber die Verdünnungsgesetze, sowie das Kohlrausch'sche Gesetz von der unabhängigen Ionenwanderung nicht, wahrscheinlich wegen der Bildung sehr komplizierter Molekularkomplexe in der Lösung. Der Temperaturkoeffizient ist für die einzelnen Salze sehr verschieden. Trotz der durch die Leitfähigkeit erwiesenen Dissoziation ist die Molekülzahl in den meisten Lösungen kleiner als 1, es tritt also gleichzeitig mit der Dissoziation in Ionen verstärkt Assoziation der Moleküle ein. Die grössere Leitfähigkeit mancher Salze kann daher nur durch grössere Ionenbeweglichkeit erklärt werden. Mit flüssigem Schwefeldioxyd hat auch P. Eversheim[6]) Versuche angestellt, von deren Resultaten als besonders interessant zu erwähnen ist, dass in Lösungen, welche Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Jodrubidium enthalten, die Leitfähigkeit mit höherer Temperatur abnimmt. A. Hagenbach[7]) hat nachgewiesen, dass auch über dem kritischen Punkt des $SO_2$ noch Leitfähigkeit von Rubidiumjodid besteht. — H. Schlundt[8]) hat von einer grösseren Anzahl anorganischer und organischer Lösungsmittel die Dielektrizitätskonstante gemessen. Von der Nernst-Thomson'schen Regel bildet nach dem Verfasser die Cyanwasserstoffsäure eine Ausnahme, da sie trotz ihrer hohen Dielektrizitätskonstante nur

[5]) Bull. de l'Acad. Imp. des Sciences de St. Petersb. [V.] XV. 17.
[6]) Ann. der Phys. [4] 8. 539.
[7]) Ann. der Phys. [4] 8. 568.
[8]) Journ. of Phys. Chem. 5. 503.

geringes Dissoziationsvermögen besitzt. Trotz gleicher Dielektrizitätskonstante sind weiterhin die Amine bessere Dissoziationsmittel als Aether und Chloroform. Auch M. Centnerszwer[9]) hat die Cyanwasserstoffsäure untersucht und die hohe Dielektrizitätskonstante (95) bestätigt gefunden. Nach diesem Forscher ist aber die Blausäure ein stark ionisierendes Lösungsmittel, denn Jodkalium und Trimethylsulfinjodid $S(CH_3)_3J$ geben damit Lösungen von ausserordentlicher Leitfähigkeit[10]). Ein weiteres Lösungsmittel von dissoziierender Kraft haben Frankland und Farmer[11]) im Stickstoffperoxd gefunden. — Von neuen Lösungs- und Jonisierungsmitteln hat P. Walden[12]) einige weitere untersucht. Arsenbromid $AsBr_3$ hat nur eine geringe Dissoziationskraft, ebenso Chlorschwefelsäure. Reine konzentrierte Schwefelsäure aus gewöhnlicher Säure und Schwefelsäureanhydrid hergestellt, ist ein ausgezeichnetes Ionisationsmittel; Chloride, Bromide, Acetate, Sulfate, Phosphate ergeben damit ganz hervorragend gut leitende Lösungen. Mit der Verdünnung tritt aber Abnahme der molekularen Leitfähigkeit ein. Ein weiteres allerdings schwaches Dissoziationsmittel ist der Schwefelsäuredimethylester. — Die Ueberführungszahlen von Silbernitrat in Lösungen mit Pyridin und Acetonitril mass H. Schlundt[13]) und fand dass mit steigender Verdünnung dieselben bedeutend zunehmen, was er durch starke Affinitäten zwischen Salz- und Lösungsmittel erklärt, während er Komplexbildung für unwahrscheinlich hält. — Die Leitfähigkeit von Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd in Glycerin hat G. d. Ciommo[14]) bestimmt uud gefunden, dass beide Basen annähernd gleiche Leitfähigkeiten haben. Das Maximum der Leitfähigkeit tritt bei solchen Konzentrationen ein, welche zu einander im Verhältnis der Molekulargewichte stehen, und zwar bei $5\,^0/_0$ NaOH bezw. $7{,}03\,^0/_0$ KaOH-Gehalt entsprechend dem Verhaltnis 40:56. — W. Potnikow[15]) hat die Leitfähigkeit von Aluminiumbromid in Aethylbromid gemessen, auch, wie hier noch bemerkt sein möge, die Elektrolyse einer solchen Lösung durchgeführt, wobei er metallisches Aluminium erhielt. — Einige Beiträge über die Leitfähigkeit von Lösungen gemischter Elektrolyte hat H. Wolf[16]) gebracht. — Das Leitvermögen von Gemischen aus Salzsäure und Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure wurde von Br. Sabat[17]) gemessen und Abweichungen gegenüber der Formel von Barmwater festgestellt. — Um eine ausserordentliche Genauigkeit bei der Messung von Ionengeschwindigkeiten von Silberionen zu erzielen, hat W. T. Mather[18]) einen besonderen Apparat konstruiert, der sich ganz vortrefflich bewährte. — Die Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässrigen Lösungen und die Existenz komplexer Ionen behandelt eine Arbeit von B. D. Steele[19]). Der zu messende Elektrolyt wird in gelatiniertem Zustande in einem Apparat besonderer Konstruktion dem Strom ausgesetzt und das Vorschreiten der Grenze durch geeignete Indikatoren sichtbar gemacht. Die von Steele gemessenen Ionengeschwindigkeiten weisen gegenüber denen von Hittorf nicht unbedeutende Differenzen auf. Diese Differenzen rühren nach R. Abegg und W. Gans[20]) davon her, dass die elektrolysierte Flüssigkeit durch die Gelatine kataphoretisch transportiert wird; berücksichtigt man diesen endosmotischen Vorgang, so stimmen die Zahlen beider Forscher überein. Die Verfasser geben auch noch Abänderungen des Apparates von Steele an, womit sie die Geschwindigkeit der langsamst wandernden Zonen bestimmen konnten. Es sei bei dieser Gelegenheit auf den von Hittorf auf der 9. Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag[21]) hingewiesen, in welchem derselbe das Verhalten von Tiermembranen bei der Elektrolyse wässriger Lösungen besprach. Benutzt man solche Membranen als Diaphragmen bei der Bestimmung von Ueberführungszahlen, so können in manchen Fällen, beispielsweise bei Cadmiumsalzen, dadurch Fehler entstehen, dass in der Membran verschieden konzentrierte Lösungen auftreten, die durch den Strom nach entgegengesetzten Richtungen bewegt werden und so Konzentrationsänderungen an Anode und Kathode hervorrufen. Die verdünnte Lösung wandert hierbei in der Richtung des positiven Stromes, die konzentriertere in der Richtung des negativen Stromes, wie man sich durch die eintretende Schlierenbildung überzeugen kann. Ist bei einem bestimmten Salz eine solche Schlierenbildung zu beobachten, so sind die Resultate zu

[9]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 33. 545 u. 547.
[10]) Zts. phys. Chem. 39. 220.
[11]) Proc. Chem. Soc. 17. 201.
[12]) Zts. anorg. Ch. 29. 371.
[13]) Journ. of phys. Chem. 6. 159.
[14]) Il nuovo Cimento [V] 2. 81.
[15]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 34. 466.
[16]) Zts. f. E. VIII, 117.
[17]) Zts. phys. Ch. 41, 224.
[18]) Amer. Chem. Journ. 26, 473.
[19]) Zts. phys. Chm. 40. 689.
[20]) Zts. phys. Ch. 40, 737.
[21]) Sitzungsbericht (Z. f. E.) VIII., 481.

verwerfen. — Kohlrausch[22]) hat gefunden, dass die Temperaturkonffizienten der Beweglichkeit der Ionen in Wasser in einem gesetzmässigen Zusammenhang mit der Beweglichkeit der Ionen selbst stehen. Diese Gesetzmässigkeit gilt vorläufig nur für die einwertigen und aus einzelnen Elementen bestehenden Ionen, die anderen weichen nach der einen oder anderen Seite davon ab. — Durch sehr exakte Messungen der Leitfähigkeit haben F. Kohlrausch und F. Dolezalek[23]) die Löslichkeit des Bromsilbers und Jodsilbers bestimmt. Darnach enthält 1 l einer gesattigten Silberbromidlösung 0,000107 g bei 21,1°, der Silberjodidlösung 0,0035 mg bei 20,8°. Die von Andern durch elektromotorische Messungen festgestellte Löslichkeit des Jodsilbers zeigt damit grosse Uebereinstimmung. Besonders wichtig war es bei diesen Leitfähigkeitsbestimmungen, die Temperatur sehr konstant zu halten, da der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit derartig schlecht leitender Lösungen ein sehr hoher ist. — In vielen Fällen haben sich bekanntlich Leitfähigkeitsmessungen als ein ganz ausgezeichnetes Hilfsmittel bei rein chemischen Forschungen bewährt. So benutzen Hantzsch und Voegelen[24]) Leitfähigkeitsmessungen, um Pseudosäuren von echten Säuren zu unterscheiden. Sie haben empirisch festgestellt, dass die Leitfähigkeit echter Säuren in wässrig alkoholischer Lösung bei konstanter Verdünnung, aber wachsendem Alkoholgehalt stärker zurückgeht als bei den Pseudosäuren. Geprüft wurden die Verhältnisse an Nitrosoorcin, Barbitursäure und Senfölessigsäure. Die Dissoziationskonstanten der Oxalessigsäure und ihrer Hydrazons bestimmten H. O. Jones und O. W. Richardson zu 1,33 bezw. 0,11[25]).

Interessant ist eine Beziehung, welche K. Benedicks[26]) zwischen dem Leitungswiderstand von Stahl bezw. Eisen und dem Kohlenstoffgehalt desselben aufgefunden hat. Der Widerstand lässt sich nämlich aus der Formel $7,6 + 26,8 \Sigma C$ Mikrohmccm berechnen, worin $\Sigma C$ in Gewichtsprozenten die Summe von Härtungskohle und den Kohlenstoffwert der übrigen im Eisen gelösten Stoffe angiebt. — In seiner Abhandlung über Leitungswiderstand bezw. -Vermögen von Metalllegierungen und gelösten Salzen[27]) bespricht R. Mewes die Gesetze des Leitvermögens nach der Theorie von Liebenow und seiner eigenen. Während Liebenow die Wärmeentwicklung im Stromkreis bezw. den Stromwiderstand als eine Wirkung von thermoelektromotorischen Gegenkräften ansieht, wird nach Mewes umgekehrt die thermoelektromotorische Kraft durch die Verschiedenheit der Wärmeabsorption bezw. Wärmeleitungsfähigkeit in den die Thermosäulen bildenden Metallen bedingt. Für seine Ansicht bringt er das nötige mathematische Material. Ferner beleuchtet Mewes die Ursachen für die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens von der Temperatur in kritischer Weise.

Versuche über die Ionengeschwindigkeit in salzhaltigen Flammen hat G. Moreau[28]) ausgeführt. Henry E. Armstrong[29]) spricht in einer Abhandlung über chemische Veränderungen und elektrische Leitfähigkeit von Gasen die Meinung aus, dass in gasförmigen Systemen nur dann Reaktionen eintreten, wenn ein Elektrolyt (Salz etc.) vorhanden ist. Auch glaubt er, dass sichere Schlüsse über Elektronen erst nach weiteren Studien über die Leitfähigkeit von Gasen möglich sind.

Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante mit Hilfe elektrischer Drahtwellen verwendet P. Drude neuerdings einen Tesla-Transformator, welcher die Funkenstrecke des Wellenerregers anstatt eines Induktoriums speist. G. Hormell[30]) hat bei Messungen der Dielektrizitätskonstanten von Paraffinen gefunden, dass dieselben um so grösser sind, je höher der Schmelzpunkt liegt. Sie verändern sich mit der Dichte, indem von 20° über dem Schmelzpunkt bis zu 30° unter demselben ein Anwachsen eintritt. Wie P. Curie[31]) nachgewiesen hat, werden flüssige Dielektrika unter dem Einfluss von Radium- und Röntgenstrahlen leitend für Elektrizität.

Von den Elektrochemikern interessierenden Arbeiten aus dem Gebiete der physikalischen Chemie sind folgende zu nennen: In einer Abhandlung von J. G. Mac Gregor[32]) wird unter Zugrundelegung der Ionisationskoeffizienten die Berechnung der Gefrierpunktserniedrigung von Elektrolyten durchgeführt. H. N. Morse und W. Horn[33]) konstatieren auf Grund ihrer Versuche, dass die für osmotische Experimente nötigen halbdurchlässigen Membranen wegen Einschlusses von Luft nicht genügend haltbar sind. Sie

---

[22]) Ber. d. kgl. preuss. Akademie phys.-math. Klasse, 26, 572.
[23]) Ber. d. kgl. preuss. Ak. d. Wissensch. 42, 1180.
[24]) Ber. 35, 1001.
[25]) Proc. Chem. Soc. 18, 141.
[26]) Zts. phys. Ch. 40, 545.
[27]) Diese Zeitschr. IX, 36.

[28]) Compt. rend. 134, 1575.
[29]) Chem. News 85, 241.
[30]) Phil. Mag. (6) 3, 52.
[31]) Compt. rend. 134, 420.
[32]) Diese Zeitschr. IX, 52.
[33]) Americ. Chem. Journ. 26, 80.

bereiten ihre Membranen durch Elektrolyse, indem sie zuerst Kaliumsulfatlösung durch Kataphorese durch die Thonzelle pressen, wodurch die Luft entfernt wird. Dann bringen sie in die Thonzelle gelbes Blutlaugensalz, ausserhalb derselben Kupfersulfat und verwenden als Elektroden Platin bezw. Kupfer. Durch einen Strom von 110 Volt werden Kupfer- bezw. Ferrocyanionen in die Thonzelle getrieben, so dass sicb etwa in der Mitte derselben die halbdurchlässige Ferrocyankupfermembran bilden kann, deren Widerstand oft bis 12000 Obm steigt, was ihre Güte beweist. Mit diesen Membranen konnten sie osmotische Drucke bis 31 Atmospbären messen. — Einen sehr interessanten Vortrag über Becquerelstrahlen und die radioaktiven Substanzen hielt F. Giesel auf der 9. Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft[34]). Die Radioaktivität von Thoriumverbindungen betrifft eine Abhandlung von E. Rutherford und F. Soddy[35]). F. Soddy allein berichtet über die Radioaktivität des Uraniums[36]). Die Fällung von Kolloïden durch Elektrolyte ist der Gegenstand einer Zusammenfassung älterer Arbeiten über Kolloïde und eigener Versuche von W. R. Whitney und J. E. Ober[37]). Ueber die Anwendung der Lehre von den Gasionen auf die Erscheinungen der atmosphärischen Elektrizität verbreitet sich H. Geitel[38]). Einen äussert klaren und instruktiven Vortrag über positive Elektronen hielt W. Wien auf der 9. Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft[39]). Eine Zusammenfassung der Gesetze der elektrolytischen Dissoziation und ihrer Bedeutung für die Chemie giebt M. Roloff[40]). Zu der im vorigen Jahrgang mitgeteilten Arbeit von Urbasch über Rotationserscbeinungen von Elektrolyten in Magnetfeldern hat sich eine Polemik zwischen Urbasch und Drude angesponnen, welche vorläufig Behauptung gegen Behauptung stellt[41]).

Ein Gebiet von grosser theoretischer und praktischer Bedeutung sind bekanntlich die elektromotorischen Beziehungen von Metallen und andern ionenliefernden Substanzen zu Elektrolyten. Das Potential von Ozon hat Gräfenberg[42]) gemessen, indem er eine Ozon- mit einer Wasserstoffelektrode in Alkalilauge und Schwefelsäurelösung zusammenstellte. Der auf Atmosphärendruck korrigierte Wert der Wasserstoff-Ozonkette beträgt 1,66 Volt. Bei Benutzung platinierten Platinblechs für die Ozonelektrode liegt der Wert um etwa 0,1 Volt tiefer, was sich aus dem katalysierenden Einfluss des Platins, durch welchen Ozon zerfällt, erklären lässt. Auch R. Luther beschäftigt sich mit dem elektromotorischen Verhalten des Ozons[43]). Bei dieser Gelegenheit macht er auch Angaben über einige sehr merkwürdige elektrolytische Experimente, welche scheinbar die altgewohnten Thatsachen der Elektrolyse auf den Kopf stellen. Wird beispielsweise Fehling'sche Lösung elektrolysiert, so bildet sich an der Anode Kupferoxydul, d. h. es tritt Reduktion ein. Eine schwach saure, mit Goldchlorid versetzte Tartratlösung scheidet an der Anode Gold aus. Eine mit Permanganatlösung versetzte gesättigte Natriumkarbonatlösung wird an der Anode entfärbt. Salpetersaure Kalilösung mit Jodkalium versetzt, ergiebt an der Kathode Jod. Luther erklärt diese Reaktionen dadurch, dass sich labile Zwischenstufen bilden, und zwar entstehen durch elektrische Reduktion energischere Oxydationsmittel als vorher und durch anodische Oxydation energischere Reduktionsmittel. Die Weinsäure wird so anodisch zu Formaldehyd oxydiert, welcher intensiv reduzierende Eigenschaften besitzt und Kupferoxydul bezw. Gold fällt. Durch Elektrolyse von Natriumkarbonat bildet sich Natriumperkarbonat, welches Wasserstoffsuperoxyd liefert, das die Entfärbung des Permanganats bewirkt. Salpetersaures Kalium geht von der Katbode in salpetrigsaures Kalium über, und dieses oxydiert das Jodkalium zu Jod. — A. Brand[44]) hat die elektromotorische Kraft des Ozons an platiniertem Platin gegen die Normalelektrode gemessen und mit der von Sauerstoff verglichen. Der Unterschied beträgt 0,5 Volt, womit die Ozonelektrode gegenüber der Sauerstoffelektrode positiver ist. Die Konzentration des Ozons hat keinen besonders grossen Einfluss, auch bildet sich ein Grenzwert heraus. — Die Stickstoff-Wasserstoffkette behandelt E. Baur[45]). — Eine umfangreiche Abhandlung über die Theorie der Oxydations- und Reduktionsketten hat C. Fredenhagen[46]) veröffentlicht. — V. Czepinski[47]) hat die elektromotorischen Kräfte von Gasketten gemessen. Für die Wasserstoff-Sauerstoffkette hat er 1,12 Volt bei Atmosphärendruck und 26° gefunden,

[34]) Sitzungsbericht (Z. f. E.) VIII, 579.
[35]) Proc. Chem. Soc. 18, 120.
[36]) Proc. Chem. Soc. 18, 121.
[37]) Journ. Americ. Chem. Soc. 23, 842.
[38]) Zts. f. E. VIII, 981.
[39]) Sitzungsbericht (Z. f. E.) VIII, 585.
[40]) Zts. angew. Ch. 15, 525, 565, 585.
[41—43]) Zts. f. E. VIII, 65, 150, 229, 559; 297; 645.

[44]) Ann. d. Phys. [4] 8, 468.
[45]) Zts. anorg. Ch. 29, 305.
[46]) Zts. anorg. Ch. 29, 396.
[47]) Zts. anorg. Chem. 30, 1.

während E. Bose[48]) den Wert 1,1542 Volt bestimmte. — Ueber Gasketten und Gaselektrodenpotentiale verbreitet sich R. Lorenz[49]). — E. Biron[50]) findet, dass die von Smale gefundenen abnormen Potentialwerte der Sauerstoffelektrode in Halogenwasserstoffsäuren davon herrühren, dass das Platinschwarz die Oxydation der Säuren durch den Sauerstoff zu freien Halogenen begünstige, wodurch Auflösung von Platin und damit starke Aenderung des Potentials eintrete. P. Boley[51]) bestimmte die Potentiale von Amalgamen, wozu er sich ein besonderes Kapillarelektrometer konstruierte. Auch M. Reuter[52]) arbeitete über Amalgampotentiale. — Ueber eine Methode, das absolute Potential von Elektroden zu bestimmen, berichtete auf der 9. Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft J. Billitzer[53]). — A. Finkelstein[54]) hat Versuche über das passive Eisen angestellt, wodurch sich ergab, dass sich dasselbe wie eine Elektrode aus Platin oder andern edlen Metallen verhält, also nicht von einer schlecht leitenden Oxydschicht bedeckt sein kann. Auch in Cyankalium und selbst in Eisenchloridlösung kann Eisen passiviert werden. — Eine grosse Anzahl elektromotorischer Kombinationen hat Berthelot[55]) zusammengestellt, leider haben seine Versuche nur theoretischen Wert. Gegen die von G. Meyer aus Messungen der Amalgampotentiale geschöpften Annahme, dass die in Quecksilber gelösten Metalle einatomig sein müssten, macht E. Haber[56]) den Einwand geltend, dass auch Verbindungen von Metallatomen mit Quecksilber vorliegen könnten.

[48]) Zts. phys. Chem. 34, 701.
[49]) Zts. anorg. Ch. 31, 375.
[50]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 33, 474.
[51]) Compt. rend. 134, 463.
[52, 53]) Zts. f. E. VIII, 801, 638.
[54]) Zts. phys. Ch. 39, 91.
[55]) Compt. rend. 134, 793, 865, 873, 933, 1009.
[56]) Zts. phys. Chem. 41, 339.

Die aus dieser Ueberlegung sich errechnende Formel wird eine andere, als sie Meyer erhält, aber der Unterschied der daraus berechneten Potentiale mit der von Meyer berechneten liegt noch innerhalb der Versuchsfehler, so dass eine Entscheidung über die Richtigkeit der einen oder andern Ansicht vorläufig nicht getroffen werden kann. G. Bodländer[57]) hat nachgewiesen, dass in den Cuproverbindungen einatomige Cuproionen $Cu^+$ vorliegen. Das Potential des Cuprokupfers beträgt auf H = 0 bezogen — 0,454 Volt, während Cuprikupfer — 0,328 hat, ersteres ist also edler. In verdünnten Lösungen nähern sich die Entladungsspannungen, und bei grösseren Verdünnungen wird das Cuprikupfer edler als das Cuprokupfer. — A. Coehn[58]) hat auf der 73. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Hamburg einen Vortrag gehalten, in dem er zeigte, dass die Entladungspotentiale von Metallen kleiner werden, wenn das Metall mit der Kathode eine Legierung bilden kann. Besonders bei Quecksilberelektroden ist dies sehr gut zu konstatieren. Wasserstoff wird nur von Palladiumelektroden unter dem Punkt der reversiblen Abscheidung entladen, geht also mit dem Palladium eine Legierung ein. Coehn hat noch die Zersetzungskurve von KaOH an Quecksilberelektroden festgestellt, woraus hervorgeht, dass ein zweiter kathodischer Zersetzungspunkt existiert, der einem $KaH_2$-Ion entsprechen dürfte. In einer Abhandlung mit K. Dannenberg[59]) hat er die betreffenden Versuchsresultate weiterhin veröffentlicht. Mit E. Neumann studierte A. Coehn[60]) das Entladungspotential des Wasserstoffs an einer Quecksilberkathode.

[57, 58]) Zts. f. E. VIII, 514, 965.
[59]) Zts. phys. Ch. 38, 609.
[60]) Zts. phys. Ch. 39, 353.

(Fortsetzung folgt.)

## REFERATE.

**Der neue Tobiansky'sche Akkumulator.** (Automobile Illustré 1902. 68.)

Bei dem neuen Akkumulator besteht der Träger der aktiven Masse aus Blei-Drahtnetz an Stelle der Positivplatten, während die Negativplatten aus Aluminiumlegierung, gleichfalls in Form von Drahtnetz, bestehen.

Die Leistung dieses Akkumulators beträgt 18 bis 20 Amp. und hat in den zwei Jahren, seit denen er arbeitet, nicht die geringste Aenderung erfahren. Bei der neuen Anordnung werden Platten vermieden; die beiden Streifen aus Drahtnetz, die als einzige Träger der aktiven Masse dienen, sind spiralförmig zusammengerollt und durch eine gegen Elektrolyse beständige Masse von einander getrennt. Der Akkumulator ähnelt der ersten Planté'schen Anordnung; nur ist das spiralförmige Zusammenrollen neu. Dieser Umstand bringt mancherlei Vorteile mit sich: Die Oberfläche ist gegen die

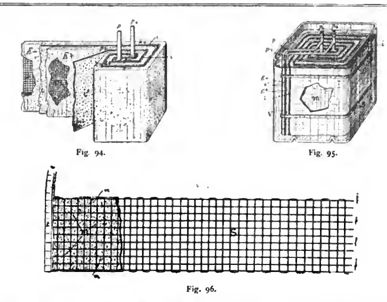


Fig. 94. Fig. 95.

Fig. 96.

von gewöhnlichen Platten bei gleichem Preise doppelt so gross. Loswerden und Herausfallen der Masse ist so gut wie unmöglich. Das Volumen, und damit auch die elektrolysierte Menge, ist ganz bedeutend verkleinert; letztere wird übrigens fast vollständig absorbiert und somit fixiert, da die isolierende Masse sehr schwammig ist.

Infolge der grossen Fläche können Ladung und Entladung schnell erfolgen.

Die Leistung dieser Form ist sehr zufriedenstellend, da der neue Tobiansky'sche Akkumulator 30 bis 32 Amp.-Stunden pro Kilogramm Plattengewicht giebt. Das Volumen eines 5 kg wiegenden Elements beträgt $10 \times 15 \times 16$ cm³.

Die Abbildung stellt einen Drahtnetzstreifen, ein halb zusammengerolltes und ein gebrauchsfertiges Element dar.

---

**Graphitieren von Elektroden.** Clinton Paul Townsend. (Electrical World and Engineer. 882. 1902.

Die neue, von Acheson erfundene Methode zum Graphitieren von Elektroden beruht auf folgendem einfachen Prinzip. Jede Kohle, welche Unreinigkeiten in genügender Menge enthält, kann graphitiert werden. Die Reaktion scheint durch die Vermittelung der Carbide zu entstehen, infolgedessen müssen die vorhandenen Unreinigkeiten sich mit der Kohle verbinden können, und die Temperatur muss über dem Zersetzungspunkt der gebildeten Carbide liegen. Da die Reaktion progressiv ist, so ist die Menge der wirklich vorhandenen Carbid bildenden Bestandteile verhältnismässig klein.

Die notwendige Wärme wird von dem elektrischen Strom geliefert. Die Verbesserung der Anwendung des Stromes ist nun zweifacher Art.

Artikel, welche graphitiert werden sollen, werden in den Ofen mit ihrer grössten Längenausdehnung quer zur Strom-Richtung eingebracht. Ist die Form eine andere als zylindrische, so werden sie in vertikalen Haufen angeordnet und durch Koksstaub von einander getrennt. Zylinder können mit einander in Kontakt gebracht werden, da die einfache Berührungslinie genügt, um in wirtschaftlicher Weise die erforderliche Temperatur zu entwickeln.

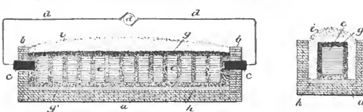


Fig. 97. Oefen mit zu graphitierenden Elektroden. Fig. 98.

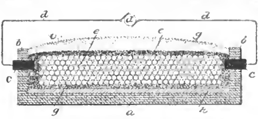



Fig. 99. Ofen mit zu graphitierenden Elektroden.

Die beifolgenden Abbildungen 97 und 98 stellen einen Ofen mit rechtwinkligen Elektroden dar; Fig. 99 ist ein solcher mit Cylindern. Der Ofen besteht aus der Basis a und den Wänden b, welche aus feuerfestem Material hergestellt sind, den Kohlen c und der Leitung d d. Der Boden ist bedeckt mit einer Schicht von Karborundum oder anderem nicht leitendem Material, auf welcher die Stosse e der geformten Artikel liegen, welche von einander durch Koksstaub getrennt sind, während in Fig. 99 die zylindrischen Formen mit einander in Berührung sind. Eine dünne Schicht desselben Materials bedeckt die Stosse, und das Ganze wird von einem Gemisch aus Sand und Koks bedeckt.

Man könnte glauben, dass es von wenig Belang ist, ob die Artikel parallel oder quer zur Stromrichtung liegen; durch diese Aenderung der Lage wird indessen thatsächlich eine bedeutende Ersparnis an Strom erzielt; dies geht aus der Thatsache hervor, dass die Querschnittsfläche der Elektroden wirklich geringer sein kann als jene des leitenden Bettes. Das Verhältnis zwischen diesen beiden Flächen ist etwa auf 100 bis 102 festgesetzt. R.

**Neues galvanisches Element mit Aluminium.** E. Nogier (Eclairage Electrique, 1902, 408).

Verfasser beobachtete, dass beim Amalgamieren von Aluminiumstäbchen starke Ausblühungen dieses Metalles entstehen. Hierbei tritt eine starke Wärmeentwicklung auf. Diese Erscheinung zeigt sich sowohl in der Luft wie im Wasser. Taucht man das Stabchen in Wasser, so zersetzt sich dieses unter Ozydation des Aluminiums und Auftreten von Wasserstoffgas. Stellt man in dasselbe Wasser dem Aluminium gegenüber ein Kohlenstabchen und schaltet man nach Schliessung des Stromkreises ein Galvanometer ein, so wird dieses kräftig abgelenkt. Die E.M.K. betragt 1,3 Volt. Ersetzt man das Wasser durch eine Kochsalzlosung, so steigt dieselbe auı 3 Volt. Die E.M.K. bleibt ziemlich unverändert so lange, bis das Aluminium vollständig durch Oxydation aufgezehrt ist. Sie sinkt im Verlaufe langer Zeit nur um einige Zehntel Volt. N.

**Ein Thallium-Akkumulator.** A. L. Marsh (Electrochemical Industry I, 3, 88, 89.)

Elektrolysiert man eine Thalliumhydroxydlosung, so scheidet sich an der Kathode metallisches Thallium ab, während an der Anode braunes, in Wasser und Alkalien unlosliches $Tl_2O_3$ entsteht. Diese Thatsache benutzt Verfasser zur Konstruktion eines neuen Akkumulators. Als Elektrolyt dient eine verdünnte Thalliumhydroxydlösung, welcher zur Erhohung der Leitfähigkeit 10 % Kalilauge zugesetzt sind; zwei dünne Eisenbleche bilden zunächst die Elektroden. Beim Laden der Zelle scheidet sich an der Kathode schwammiges Thalliummetall ab, während an der Anode das $Tl_2O_3$ in fester Form ausfällt, aber Neigung zeigt, abzublättern, sobald der Niederschlag dicker wird. Beim Entladen entsteht an beiden Polen wieder $Tl_2O$, das sich zu TlOH löst. Die elektromotorische Kraft soll etwas über 0,5 Volt betragen. Verfasser giebt selbst an, dass der Akkumulator lediglich wissenschaftliches Interesse habe, für praktische Zwecke aber wohl kaum verwendbar sein dürfte.

M.

**Ueber den Einfluss der Atmosphäre auf die Leitungsfähigkeit von Aluminiumlegierungen.** E. Wilson (Trans. of. British physical Soc. nach Zeitschr. f. Elektrot. Wien 1902).

Verfasser benutzte Drähte von 3,2 mm Durchmesser, die in einem Holzrahmen aufgespannt wurden, welcher durch 13 Monate auf dem Dach des King's College in London aufgestellt wurde. Die Oberfläche der Drähte wurde stellenweise stark angegriffen, und durch die Bestimmung der Leitfähigkeit sind auch Aenderungen in der Struktur der Drähte nachgewiesen worden.

Die Musterstücke bestanden aus Legierungen des Aluminiums mit einem oder mehreren der nachfolgenden Elemente, wie Silicium, Eisen, Kupfer, Nickel, Mangan und Zink, die dem Aluminium in verschiedenen Mengen beigesetzt worden sind.

Den grössten Einfluss hat das in der Spannungsreihe vom Aluminium weit abstehende Kupfer.

Die Daten dieser Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt; aus ihnen geht hervor, dass die Beimengung von Kupfer allein nicht zu empfehlen ist, und dass sich eine Legierung von ca. 1% Nickel und 1% Kupfer sowohl in mechanischer als elektrischer Hinsicht am besten eignet.

| Nummer d. Musters | Zusammensetzung der Legierung in % | | | | | | Spezifischer Widerstand in $10^{-8}$ Ohm vor dem Versuch | Widerstands-änderung in % nach dem Versuch |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Si. | Fe. | Cu. | Ni. | Mn. | Zn. | | |
| 16 | 0.31 | 0.37 | 0.11 | — | — | — | 2.92 | 1.81 |
| 4 | 0.38 | 0.25 | 0.16 | — | — | — | 2.88 | 1.83 |
| 13 | 0.38 | 0.25 | 1.58 | — | — | — | 3.34 | 4.50 |
| 14 | 0.40 | 0.31 | 1.86 | — | — | — | 3.25 | 6.18 |
| 15 | 0.40 | 0.40 | 2.61 | — | — | — | 3.34 | 8.07 |
| 1 | 0.38 | 0.22 | 0.17 | — | — | 0.62 | 2.86 | 1.98 |
| 2 | 0.43 | 0.28 | 0.30 | — | — | 1.20 | 2.94 | 1.30 |
| 5 | 0.43 | 0.39 | 0.09 | — | — | 2.04 | 3.07 | 2.30 |
| 7 | 0.37 | 0.25 | 0.05 | 0.75 | — | — | 3.05 | 1.21 |
| 8 | 0.35 | 0.29 | 0.09 | 1.19 | — | — | 3.24 | 2.07 |
| 20 | 0.37 | 1.10 | 0.06 | 2.25 | — | — | 3.18 | 1.64 |
| 24 | 0.35 | 1.16 | 0.09 | — | — | — | 2.97 | 0.60 |
| 3 | 0.37 | 0.28 | 0.59 | — | — | 0.59 | 3.06 | 2.49 |
| 6 | 0.39 | 0.31 | 0.63 | — | — | 1.20 | 3.12 | 2.00 |
| 17 | 0.35 | 0.53 | 0.10 | 0.83 | — | 0.90 | 3.03 | 0.99 |
| 12 | 0.31 | 0.59 | 0.19 | 1.09 | — | 0.73 | 3.33 | 1.21 |
| 18 | 0.43 | 0.40 | 0.21 | 1.13 | — | 1.94 | 3.24 | 2.59 |
| 19 | 0.35 | 0.29 | 0.11 | 2.01 | — | 1.77 | 3.26 | 3.21 |
| 11 | 0.39 | 0.56 | 0.24 | 2.31 | — | 0.38 | 3.48 | 1.93 |
| 22 | 0.37 | 0.43 | 1.08 | 1.29 | — | — | 3.41 | — 1.41 |
| 21 | 0.39 | 2.57 | 0.10 | 1.39 | — | — | 3.24 | — 0.80 |
| 10 | 0.32 | 0.54 | 0.02 | — | 0.05 | — | 3.09 | 0.62 |
| 9 | 0.31 | 0.35 | 0.03 | — | 0.35 | — | 3.30 | 1.92 |
| 23 | 0.44 | 0.56 | 0.09 | — | 1.78 | — | 3.49 | 2.20 |

N.

## GESCHÄFTLICHES.

**Die „Elektrische Licht- und Kraftanlagen-Aktien-Gesellschaft"** schreibt in ihrem Bericht über das fünfte Geschäftsjahr, umfassend die Zeit vom 1. Oktober 1901 bis 30. September 1902 folgendes:

In den Verhältnissen, welche wir in unserem vorjährigen Geschäftsberichte schilderten, ist im abgelaufenen fünften Geschäftsjahre der Gesellschaft die erhoffte Besserung ausgeblieben. Neue Projekte für aussichtsreiche Unternehmungen sind nicht an uns herangetreten; andere, deren Erfolg uns zweifelhaft erschien, mussten wir aus Gründen der Vorsicht ablehnen.

Dagegen nahmen wir von unseren Effektenbeständen weiter verschiedene Verkäufe vor, wodurch unser Bankguthaben eine entsprechende Vergrösserung erfahren hat. Der bisherige Rückgang der Kurse einiger unserer Effekten setzte sich im Laufe des Jahres fort, und wir waren daher genötigt, grössere Abschreibungen auf unsere Bestände zu machen.

Gelegentlich der Kapitalerhöhung der Gesellschaft für Elektrische Hoch- und Untergrundbahnen erwarben wir M. 800 000.— Aktien der Gesellschaft. Die Entwicklung des Verkehrs auf den in Betrieb gesetzten Strecken dieser Bahn hat uns zu dieser Anlage veranlasst. Ausserdem haben wir einen Teil unserer verfügbaren Mittel in Staatsrenten und sonstigen börsengängigen, jederzeit leicht verkäuflichen Anlagepapieren investiert und beabsichtigen, hierin fortzufahren.

Von unserm im vorjährigen Geschäftsbericht ausgewiesenen Besitz an Aktien der Siemens & Halske Aktiengesellschaft in Höhe von M. 4 400 000.— realisierten wir M. 2 000 000.—.

Die Brasilianische Elektrizitäts-Gesellschaft, an deren Aktienkapital von M. 5 000 000.— nominal unsere Beteiligung von M. 1 250 000.— mit 50% Einzahlung unverändert besteht, verteilt für ihr am 30. Juni d. J. abgelaufenes Geschäftsjahr die der letztjährigen gleiche Dividende von 5%. Die Telephonanlage in Rio de Janeiro weist eine erfreuliche Zunahme der Anschlüsse auf, kann aber erst rentabel werden, wenn die Zahl der Abonnenten sich noch weiter ver-

mehrt haben wird. Die Strassenbahn Villa Isabel in Rio de Janeiro lieferte ein Erträgnis von 7 % gegen 4 % im Vorjahre. Die Entwicklung der Betriebsüberschüsse nach Deckung sämtlicher Erneuerungen seit Uebernahme der Bahn durch die Gesellschaft war folgende:

1899/1900 . . . . Rs. 204:582"720
1900/01 . . . . „ 281:797"130
1901/02 . . . . . „ 411:133"110

Der von uns der Brasilianischen Elektrizitäts-Gesellschaft eingeräumte Vorschuss bis zur Höhe von M. 5 000 000.— wurde bis jetzt mit M. 4 394 710.— in Anspruch genommen.

Unsere Beteiligung an dem Syndikat der Strassenbahn Carris Electricos in Bahia in Höhe von M. 706 000.— ergab das für das zweite Betriebsjahr von der Betriebspächterin gewährleistete Erträgnis von 6 %.

Ein Mitglied unseres Vorstandes hat sich im Laufe des verflossenen Sommers in Rio de Janeiro und Bahia von der gesunden Entwicklung der vorhesprochenen Unternehmungen überzeugt.

Die Rheinisch-Westfälische Bahngesellschaft, von deren Aktien wir unverändert M. 2 375 000.— besitzen, lieferte für das am 31. Oktober 1901 beendete Geschäftsjahr wieder $4^1/_2$ % Dividende und befindet sich in durchaus befriedigender Lage.

Der von uns an die Russische Elektrotechnische Werke Siemens & Halske Aktiengesellschaft in St. Petersburg gewährte Vorschuss von M. 650 000.— blieb unter bisherigen Bedingungen bestehen. Unseren Besitz an Aktien dieser Gesellschaft haben wir mit kleiner Einbusse veräussert.

Die Deutsche Telephonwerke R. Stock & Co. Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Berlin, gab auch im letzten Jahre wieder ein recht befriedigendes Erträgnis. Unsere Beteiligung an dem Unternehmen beträgt M. 1 035 000.

Die Voigt & Haeffner Aktiengesellschaft in Frankfurt a. M. hatte unter der allgemeinen ungünstigen Konjunktur in der elektrotechnischen Industrie zu leiden und verteilte für ihr zweites Geschäftsjahr eine Dividende von nur 3 %. Wir besitzen von dem M. 2 000 000.— betragenden Kapital der Gesellschaft M. 240 000.— nominal.

Unsere Beteiligung an dem Syndikat für Uebernahme von 50 Millionen Kronen $4^1/_2$ Schuldverschreibungen der Bau- und Betriebsgesellschaft für Städtische Strassenbahnen in Wien fand durch die Liquidation der Gesellschaft ihre Erledigung. Die derselben seiner Zeit gewährten Vorschüsse wurden zurückgezahlt. Dagegen gelang es uns, an der durch die Stadt Wien ausgegebenen 4 % Investitions-Anleihe Konsortialbeteiligung so erhalten. Ein Teil des hierauf entfallenen Gewinnes ist im Berichtsjahre zur Verteilung und Verrechnung gelangt; der Restgewinn wird dem Erträgnis des laufenden Jahres zu gute kommen.

Bei der Gesellschaft für Elektrische Beleuchtung vom Jahre 1886 in St. Petersburg und Moskau haben wir einen Anteil von ca. Ro. 1 800 000 an dem der Gesellschaft von einem Konsortium gemachten Gesamtvorschuss von ca. Ro. 8 500 000.—. Derselbe wurde bis zum 2./15. Januar 1904 verlängert. Die Geschäftsergebnisse dieser Gesellschaft erfuhren in dem letzten Geschäftsjahre wieder eine erfreuliche Steigerung.

Die Gesellschaft für den Bau von Untergrundbahnen, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Berlin, an welcher wir eine Beteiligung von M. 50 000.— besitzen, lieferte für das letzte Geschäftsjahr ein befriedigendes Erträgnis.

Von den Aktien der Elsässische Maschinenbau-Gesellschaft, Mülhausen i. E., besitzen wir 30 Stück im Nennbetrage von Frs. 120 000.— oder M. 96 000.—, die uns für das abgelaufene Geschäftsjahr 6 % Dividende einbrachten.

Die Bergmann Elektrizitätswerke Aktiengesellschaft, Berlin, von deren Aktien wir M. 300 000.— nominal besitzen, zahlte für das verflossene Geschäftsjahr eine Dividende von 17 %.

Ferner übernahmen wir eine kleine Unterbeteiligung an dem Syndikat der Underground Electric Railways Company of London.

Bilanz- und Gewinn- und Verlustrechnung, zu welcher weitere Bemerkungen nicht zu machen sind, schliessen mit einem verfügbaren Gewinn von M. 721 542.22 ab.

**Kupferproduktion der Welt.** Die nachfolgende Tabelle giebt ein Bild der Kupferproduktion der Welt in den letzten sieben Jahren.

| | Vereinigte Staaten von Amerika | Andere Minen | Zusammen | |
|---|---|---|---|---|
| 1895 | 171 197 | 86 178 | 257 375 | Tonnen |
| 1896 | 203 894 | 86 196 | 290 090 | „ |
| 1897 | 216 106 | 88 270 | 304 376 | „ |
| 1898 | 234 272 | 84 554 | 318 826 | „ |
| 1899 | 262 206 | 89 240 | 351 446 | „ |
| 1900 | 268 681 | 89 431 | 358 112 | „ |
| 1901 | 265 255 | 100 241 | 365 496 | „ |
| 1902 erstes Halbjahr | 140 448 | 52 546 | 192 994 | „ |
| 1902 Juli—Oktober (4 Monate) | 104 085 | 37 576 | 141 661 | „ |

(Rotgiesser.)

**Die Telephon- und Telegraphen-Werke C. Lorenz, Berlin SO. 26,** senden uns ihren Katalog über das »Pherophon«, ein praktisches Haustelephon, den wir der Beachtung unserer Leser bestens empfehlen.

Von der bekannten Broschüre der Firma **Umbreit & Matthes in Leipzig-Plagwitz** über das »Cupron-Element« ist nunmehr die dritte Auflage erschienen, welche Interessenten seitens dieser Firma auf Wunsch gerne zugesandt wird.

**Elektrische Anlagen in Rumänien.** Für die deutschen Elektrizitäts-Gesellschaften dürfte die Mitteilung der deutschen Handelskammer für Rumänien von Interesse sein, dass in den letzten Wochen in Rumänien eine Anzahl bedeutender Vertragsabschlüsse betr. Errichtung elektrischer Anlagen bethätigt wurden. Ausser mehreren Privatanlagen, die wegen ihres Umfanges Anspruch auf besondere Beachtung haben, wurden die städtischen Zentralen in Konstantza, Bacau und Tirgoviste vergeben, und der Vertragsabschluss wegen der städtischen Zentrale in Roman steht nahe bevor. Fiel auch der Löwenanteil an diesen Arbeiten erfreulicherweise einer deutschen Firma zu, so ist doch zu bedauern, dass die Elektrizitäts-Gesellschaften in Deutschland im allgemeinen den bezüglichen Verhältnissen in Rumänien nur geringe Aufmerksamkeit schenken. Rumäniens Staatsfinanzen sind in der Konsolidierung begriffen, und da auch die diesjährige Ernte glänzend zu werden verspricht, so werden auch etwaige finanzielle Bedenken leichter, als dies noch vor kurzem der Fall war, befriedigende Losung finden. Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass für diejenigen, die in dem industriell noch wenig entwickelten Rumänien Fabriken anlegen wollen, jetzt die geeignetste Zeit sei, ihr Vorhaben auszuführen. Rumänien steht vor der Erneuerung der Handelsverträge, und diejenigen, welche hier Fabriken besitzen, werden hierbei mit leichter Mühe einen Zollschutz für ihre Erzeugnisse erreichen. Eine bekannte englische Firma, die in Rumänien bereits eine Fabrik besitzt, erwarb mit Rücksicht hierauf bereits die Licenz für Errichtung von sechs weiteren Fabriken (der Textilbranche). Auch Holländer, Belgier, Franzosen und Italiener sind in dieser Richtung bemüht.

# PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

### Patent-Anmeldungen.

Kl. 12h. W. 18620. Massregel zur Verhütung schädlicher Neben- und Erdschlüsse bei Speisung elektrolytischer Zellen. Adolf Wünsche, Charlottenburg, Bismarckstr. 35.

Kl. 12i. F. 16011. Ozonentwickler. Hermann Otto Foersterling, Friedenau bei Berlin.

Kl. 12n. F. 16711. Verfahren zur Darstellung von Bleisuperoxyd neben metallischem Blei durch Elektrolyse einer Bleinitratlösung. Dr. P. Ferchland, Halle a. S., Freiimfelderstr. 6.

Kl. 21b. D. 10669. Verfahren zur Regenerierung einer Chromatflüssigkeit von depolarisierten Primärbatterien. Herman Jaques Dercum, Philadelphia.

Kl. 21h. B. 24603. Elektrischer Ofen. Dr. Fritz Blau, Wien, und Ewald Rasch, Potsdam.

Kl. 21f. H. 25694. Elektrische Lampe mit leitender Gas- oder Dampfsäule. Peter Cooper Hewitt, New York.

Kl. 21f. W. 14448. Verfahren zur Herstellung eines Osmium-Leuchtfadens; Zus. z. Anm. W. 13630. Dr. Carl Auer von Welsbach, Wien.

Kl. 48a. C. 8222. Verfahren zur Herstellung eines zinnfarbigen Ueberzuges auf Gegenständen aus Zink, Blei und dergl. oder Legierungen solcher Metalle. Elektro-Metallurgie G. m. b. H., Berlin.

Kl. 21c. A. 8948. Flüssigkeitsanlasswiderstand. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft Berlin.

Kl. 48a. L. 17172. Verfahren zur Vorbereitung von Metallgegenständen für die galvanoplastische Wiedergabe in heissen Elektrolyten. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen.

Kl. 21b. H. 26775. Thermoelement, bei welchem die Wärme der Heizflamme von einem der thermoelektrisch wirkenden Körper nach der Erregungsstelle hin geleitet wird. Albrecht Heil, Frankfurt a. M.

Kl. 21b. H. 27484. Thermoelement, bei welchem die Wärme der Heizflamme den wirksamen Körpern durch einen Wärmeüberträger zugeführt wird. Albrecht Heil, Frankfurt a. M.

Kl. 21c. S. 15727. Sicherungspatrone für elektrische Leitungen. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21c. A. 9001. Verfahren und Vorrichtung zum Auffinden von Kurzschlüssen in Sammlerbatterien. Akkumulatorenwerke C. Schulz, Witten a. Ruhr.

Kl. 21g. N. 6200. Verfahren zur Herstellung elektrischer Kondensatoren unter Anwendung von Hitze und Druck. Nostitz und Koch, Chemnitz.

Kl. 21b. C. 9642. Verfahren zur Herstellung künstlichen Bimsteins von bestimmter Porosität, besonders für elektrische Sammler. Paul Chupuy et Cie., Vincennes, Frankr.

Kl. 21h. K. 22617. Elektrischer Ofen zum Erhitzen und Schmelzen beliebiger Stoffe mit von Induktionsströmen durchflossenem und von diesen erhitztem Heizwiderstand. Keller, Leleux & Cie., Paris.

Kl. 21a. G. 16173. Einrichtung zur Regelung der Empfindlichkeit eines Fritters. Gesellschaft für drahtlose Telegraphie, System Prof. Braun und Siemens & Halske, G. m. b. H., Berlin.

Kl. 21a. S. 16048. Empfänger für elektrische Wellen. Société Française des Télégraphes et Téléphones sans fil, Paris.

Kl. 21a. S. 16764. Empfänger für elektrische Wellen; Zus. z. Anm. S. 16048. Société Française des Télégraphes et Téléphones sans fil, Paris.

### Erteilungen.

Kl. 21b. 138227. Galvanisches Doppelelement. Hermann Bley, Ilmenau i. Th.

Kl. 21h. 138228. Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse von Sammlerelektroden. Dr. Friedrich Wilhelm Schmidt-Altwegg, Frankfurt a. M., Niddastrasse 90.

Kl. 21c. 138189. Elektrischer Widerstand. The Electric Controller & Supply Company, Cleveland.

Kl. 21a. 138277. Fritter. Ferdinand Schneider, Fulda.

Kl. 40a. 138261. Verfahren der trockenen Sulfatisierung von Erzen, welche die Schwermetalle, Eisen, Nickel, Kupfer, Silber als Schwefel- und Arsenverbindungen, die Leichtmetalle, Magnesium, Aluminium und Alkalimetalle in oxydischen, kieselsauren oder kohlensauren Verbindungen enthalten; Zus. z. Anm. 130298. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 12o. 138442. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Alkoholen bezw. Aldehyden oder Ketonen aus Salzen von Carbonsäuren. Dr. Martin Moest, Höchst a. M., Kl. Brüningstr. 10.

Kl. 21c. 138448. Verfahren zur Erzielung einer glänzenden Oberfläche auf Kohleteilen. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21e. 138400. Quecksilbervoltameter. Friedrich Lux, Heidelberg, Bergstr. 1.

Kl. 21f. 138347. Regelungsvorrichtung für Bogenlampen mit nach unten gerichteten Elektroden. Zus. z. Pat. 135011. Fa. Hugo Bremer, Neheim, Ruhr.

Kl. 21f. 138451. Verfahren zur Beleuchtung mit Vakuumröhren. Moore Electrical Company, New York.

Kl. 21f. 138467. Bogenlampe mit Carbidelektroden. Dr. Herman J. Keyser, Amsterdam.

Kl. 21f. 138468. Glühkörper für elektrische Glühlampen. Fa. Carl Pieper, Berlin.

Kl. 32a. 138416. Elektrischer Glasschmelzofen. Franz Heinrich Becker, Cöln-Nippes.

Kl. 12h. 138537. Verfahren zur Herstellung einer Platinelektrode; Zus. z. Pat. 132588. W. C. Heraeus, Hanau.

Kl. 21f. 138580. Bogenlampe für photographische Zwecke mit einseitig geworfenem Lichtkegel. Fritz Leyde, Dresden.

Kl. 21f. 138656. Elektrische Glühlampe mit zwei Glühfäden. J. Minnigh, Scheveningen.

Kl. 21h. 138659. Elektrischer Ofen zum Zusammenbacken von feinen Erzen und Zuschlägen mit ununterbrochener Beschickung. Marcus Ruthenburg, Philadelphia.

### Gebrauchsmuster.

Kl. 21f. 183998. Aus Magnesia oder anderen hochfeuerbeständigen mineralischen Massen hergestellter Glühkörperträger für seitlichen Anhang, dessen Befestigung durch einen am Ende zur Spirale ausgebildeten Metallstift erfolgt. Otto Fischer, Sitzendorf i. Schwarzathal.

Kl. 21f. 184008. Kühlvorrichtung der Bogenlampen-Elektroden, bestehend aus einem über die Elektrode geschobenen, von kaltem Wasser durchflossenen hohlen Mantel, der auch als Führung bezw. Klemmvorrichtung der von der Hand zu regulierenden Elektrode dient. Korting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 30f. 183945. Galvano-elektrische Körperkette mit einem mit den Polen der Kette verbundenen Element (Trockenelement). Fa. Adolpf Winter, Stettin.

Kl. 30f. 184193. Induktorium, in welchem Batterie, Unterbrecher, Induktionsapparat und Abschwächer in Stabform vereinigt sind. American Electrical Novelty & Mfg. Co. G. m. b. H., Berlin.

Kl. 21 f. 184 893. Elektrisches Taschenlicht mit Hülse und in die Hülse eingeschobenem stabförmigen Element, bei welchem Hülse und Element sich in einer kalissenartigen Führung führen. Multiplex Internationale Gaszünder-Gesellschaft m. b. H., Berlin.

Kl. 21 h. 185 003. Elektrisches Element mit diagonal gestellten Platten. Richard Hennig, Schwetz a. W.

Kl. 21 b. 185 374. Zinkelektrode für Trockenbatterien, aus einem kurzen Zinkrohr mit nach innen umgebogenem unteren Rand und mit diesem Rand verlöteter Zinkscheibe. Fritz Unger, Berlin, Kottbuserdamm 5.

Kl. 21 e. 184 955. Mit einer Rostschutzschicht und einem isolierenden Ueberzug versehene Befestigungsmittel für elektrische Leitungsdrähte. Ernst Wagener, Altena i. W.

Kl. 30 f. 184 975. Elektrophatischer Gürtel mit Kupfer- und Zinkplatten und Vorrichtung zum Anschluss einer Stromleitung. Dr. Carl Ringelmann, Genf.

Kl. 21 c. 185 060. Unverwechselbare Schmelzsicherung mit Plombiervorrichtung. Akt.-Ges. Mix & Genest, Telephon- und Telegraphen-Werke, Berlin.

Kl. 21 d. 185 923. Kohlenkontakt für elektrische Maschinen, dessen einzelne, von besonderen Haltern getragene Teilkontakte übereinander greifen. L. Vogler, elektrotechnische Werkstätte, Kamenz i. S.

Kl. 21 d. 186 354. Aus ineinander geschachtelten Metallfoliblättchen bestehende Stromabnehmerbürste. Otto Siebers, Dresden, Wittenbergerstr. 60.

Kl. 21 b. 186 464. Akkumulator, dessen Platten in mit Isoliermaterial überzogenes Tuch eingehüllt sind. Max Günther, Berlin, Frankfurter Allee 127.

Kl. 21 f. 186 613. Dochtkohle mit zwei konzentrischen Kernen, deren äusserer Kern mehr Leuchtzusätze besitzt als der innere. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 21 f. 186 614. Dochtkohle, deren Docht aus einem Stab von sternförmigem Querschnitt und einem denselben umschliessenden Mantel besteht. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Kl. 85 e. 186 656. Anlage zur biologischen Reinigung von Abwässern mit senkrecht übereinanderliegenden Oxydationsgefässen. Wilhelm Rothe & Comp., Berlin.

Kl. 30 f. 186 889. Elektrisch heizbare Heissluftkammer für Ohrenbehandlungen, bestehend aus zwei ineinanderliegenden Metallkästen, von denen der durch Zwischenwände in mehreren Kammern unterteilte Innenkasten die Heizvorrichtung enthält. Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen.

Kl. 30 f. 186 890. Elektrisch heizbarer Warmluftbläser für Behandlung von Hornhauttrübung, mit kesselartig erweitertem Heizraum und eingebautem Thermometer. Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen.

Kl. 21 c. 187 038. Sicherungselement, dessen Gehäuse aus einem einzigen Stück besteht, in welchem sämtliche stromführenden Teile versenkt untergebracht sind. Ed. J. von der Heyde, Berlin, Glogauerstr. 21.

Kl. 21 c. 187 039. Sicherungselement mit Einsatzstift aus nichtleitendem Material in der Kontaktschraube, dem eine Bohrung von entsprechender Tiefe im Stöpsel entspricht. Ed. J. von der Heyde, Berlin, Glogauerstr. 21.

Kl. 21 c. 187 041. Sicherungselement mit seitlichen Längsnuten im Gehäuse. Ed. J. von der Heyde, Berlin, Glogauerstr. 21.

Kl. 21 b. 187 128. Galvanisches Element, bestehend aus einem emaillierten Eisengefäss, auf dessen Boden Zinkabfälle als negative Pol-Elektrode gelagert und an dessen Deckel die Kohlenelektrode in horizontaler Lage, sowie die Kontaktvorrichtung für die Zinkelektrode befestigt sind. J. H. Grueher, Basel, und Th. Haass, St. Ludwig i. E.

Kl. 21 c. 187 040. Sicherungselement mit unverwechselbarem Stöpsel, der am unteren Ende mit Anschlagfläche ausgestattet ist. Ed. J. von der Heyde, Berlin, Glogauerstr. 21.

Kl. 21 f. 187 196. Bogenlampe mit nebeneinander stehenden Elektroden und einem den Lichtbogen umschliessenden Windschutzring. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 c. 187 138. Aus Isoliermaterial bestehende Hülse für Bundstellen an isolierten elektrischen Leitungen, um ein Einschneiden des Bindedrahtes in die Isolierung zu verhüten. Karl Ketterer, Ludwigshafen a. Rh., Wredestr. 33.

Kl. 21 f. 187 354. Bogenlampe mit nebeneinander stehenden Elektroden und abnehmbarer, den Lichtbogen eng umschliessender Glasglocke mit die Luft in beschränktem Masse zulassenden Ventilationsöffnungen. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 f. 187 357. Bogenlampe mit nach unten stets um dieselbe Länge nachgeschobenen und länglichen, durch Einschnürung oder Zwischenräume getrennten, ev. mit Dochten versehenen Elektroden. Deutsche Gesellschaft für Bremerlicht m. b. H., Neheim.

Kl. 21 b. 187 506. Akkumulatorenplatte mit zahlreichen Erhöhungen auf beiden Seiten der ungeschwächten Bleiplatte. Hermann Nachreiner, Dresden-Cotta, Briesnitzerstr. 9.

Kl. 21 b. 187 675. Akkumulator, zusammengesetzt aus mit aktiver Masse überdeckten Bleifolieblättern mit Zwischenlagen aus Löschpapier in säurefesten Papiermachégefässen. Friedrich Lauer, Stuttgart, Hohestrasse 11.

Kl. 21 b. 188 027. Galvanisches Trockenelement oder Batterie mit Glühlampengewinde. Friedrich Piltz & Sohn, Heidenheim am Brenz.

Kl. 21 c. 188 192. Explosionssicherer Stöpsel für elektrische Schmelzsicherungen, bei welchem in einer Oeffnung des Deckels feine Drahtnetze angeordnet sind. Wilhelm Hofmann, Kötzschenbroda.

Kl. 21 d. 188 160. Wirkungselement mit an den Seiten des Ankers achsial verlaufenden Ansätzen. Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. W. Lahmeyer & Co., Frankfurt a. M.

Kl. 21 h. 187 513. Elektrisch zu beheizendes Gefäss mit Hohlräumen zur Aufnahme der elektrischen Heizung. Dr. Fritz Haufland, Berlin, Friedenstr. 108.

Kl. 54 g. 187 773. Galvanisierte Zinkblechplatten mit Tiefprägung für Glasplakate. Gustav Wittkowski, Charlottenburg, Knesebeckstr. 75.

Kl. 12 l. 188 732. Elektrische Heizplatte für Exsiccatoren mit und ohne Vakuum aus kapselförmig geschlossenem Metallgefäss und eingelegtem Leitungs- und Isoliermaterial. Fa. Franz Hagershoff, Leipzig.

Kl. 21 b. 188 420. Trockenelement mit abnehmbarem unteren Boden. Dr. Friedr. Scheiding, Hamburg, Konventstr. 17.

Kl. 21 f. 188 494. Bogenlampe für photographische Portraitaufnahmen mit unterhalb des Bogens angeordneten, den Bogen eng umschliessendem, auswechselbarem Leuchtschirm, Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21 f. 188 598. Bei Bogenlampen mit nach unten gerichteten Elektroden die Anordnung von mit Metall überzogenen, am oberen Ende eingespannten Elektroden. Deutsche Gesellschaft für Bremerlicht, G. m. b. H., Neheim.

Kl. 21 f. 188 599. Bogenlampen mit Reguliermagnet zum allmählichen Nachlassen der Kohlen und besonderem Magnet für die Entfernung der Kohlenspitzen in horizontaler Richtung. Deutsche Gesellschaft für Bremerlicht m. b. H., Neheim.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.



IX. Jahrgang. | Heft 11. | Februar 1903.



## ÜBER EINEN NEUEN ELEKTRISCHEN AKKUMULATOR.

Mitteilung von *Dr. D. Tommasi.*

Die Platten des neuen Akkumulators bestehen aus einem Bleirahmen, der eine sehr bedeutende Anzahl von gleichfalls aus Blei bestehenden Lamellen enthält. Letztere

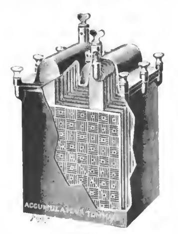


Fig. 100. Akkumulator Tommasi.

stehen sehr eng aneinander und haben den Zweck, die aktive Masse zusammenzuhalten und den Strom nach allen Punkten derselben zu leiten. Die Lamellen sind in Gruppen zu je 7 geordnet, die abwechselnd in zwei zu einander rechtwinkligen Richtungen, die einen vertikal, die anderen horizontal, liegen. Infolge dieser Anordnung äussert sich die Ausdehnung der Platte zugleich in beiden

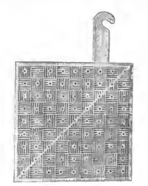


Fig. 101. Platte des Akkumulator Tommasi.

Richtungen und ist daher weit weniger fühlbar. Jede Platte enthält 81 Zellen von 15 mm, von denen jede, wie gesagt, 7 Lamellen enthält. Im Mittelpunkt jeder Zelle trägt die betreffende Lamelle einen kleinen Bleiring, der den Durchgang des Elektrolyten und seine Diffusion innerhalb der aktiven

Masse gestatten soll. Die Platte ist auf beiden Seiten mit einer bleiernen Diagonalplatte versehen, wodurch der Strom direkt nach allen Punkten gelangen kann und eine gleichförmige Stromverteilung ermöglicht wird. Die aktive Masse (Bleioxyd oder Bleischwamm) wird in alle in der Platte befindlichen Hohlräume eingeführt und durch die einzelnen, die Hohlräume durchziehenden Lamellen festgehalten. Die die kleinen Ringe im Mittelpunkte jeder Zelle verstopfende aktive Masse wird hierauf entfernt, sodass der Elektrolyt mit allen Punkten der aktiven Masse leicht in Kontakt kommen kann. Diese Anordnung vermeidet auch die Bildung von Konzentrationsströmen, infolge der vollständigen Diffusion des Elektrolyten in die verschiedenen Teile der aktiven Masse.

Die Konstanten dieses Akkumulators von Typus $T_8$ lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

| | |
|---|---|
| Plattenzahl | 5 |
| Zahl der Positivplatten | 2 |
| Plattenlänge in mm | 140 |
| Plattenbreite » » | 140 |
| Plattendicke » » | 3 |
| Dauer der Entladung in Stunden | 5 |
| Homogene nutzbare Potentialdifferenz in Volt | 1.9 |
| Leistung in Ampères | 4 |
| » » » pro kg nutzbarer Platten[1]) | 3.8 |
| Kapazität in Amp.-Stunden | 2.8 |
| » » » pro kg. Platten | 17.75 |
| Kraft in Watt | 11.4 |
| » » » pro kg Platten | 7.1 |
| Energie in Wattstunden | 54.15 |
| » » » pro kg Platten | 33.7 |

Wenn man mit 1 Amp. pro kg Platten arbeitet, so erzielt man gewöhnlich eine Kapazität von 36 bis 38 Ampèrestunden, d. h. 22 bis 24 nutzbare Ampèrestunden, gleichfalls pro kg Platten.

[1]) 2 positive und 2 negative.

## MEISTERKURSE FÜR GALVANOTECHNIKER IM GEWERBEFÖRDERUNGSDIENST DES K. K. HANDELSMINISTERIUMS IN WIEN.

Von *Dr. Heinrich Paweck.*

Die Galvanotechnik ist derjenige Zweig der praktischen Elektrochemie, welcher am frühesten im gewerblichen Leben infolge seiner raschen Entwicklung vielseitige Anwendung fand.

Insbesondere boten die Erfindung der Galvanoplastik durch Jacobi und gleichzeitig unabhängig von ihm durch Spencer im Jahre 1837 und die Arbeiten de Ruolz', welcher im Jahre 1841 in einer Denkschrift seine galvanotechnischen Methoden ausführlich beschrieb, die mächtigste Anregung. Bald darauf wurde die Fabrik von Christofle in Paris und die der Gebrüder Elkington in Birmingham gegründet; seither nahm das Gewerbe des Galvanoplastikers und Galvaniseurs raschen Aufschwung, und aus der alten Schule ragt namentlich Roseleur mit seinen tüchtigen Leistungen auf diesem Gebiete hervor.

Die neue Erwerbsquelle beschäftigte gar bald viele Kleinbetriebe, namentlich in Frankreich, Deutschland und Oesterreich, und ebenso wuchs auch die Zahl derjenigen, welche, mit der notdürftigsten Einrichtung ausgestattet, mit einer galvanischen Batterie und einer Porzellanschale oder einem grösseren Galvanisiertrog primitiv ihr Handwerk betrieben.

Die Vervollkommnungen der Elektrotechnik bürgerten sich nur langsam in den kleinen Werkstätten ein, sodass heute noch manche Galvaniseure anzutreffen sind, welche Messinstrumente, Widerstände und Dynamomaschinen für ihre Zwecke entbehrlich halten, ganz besonders aber blieb das galvanotechnische Gewerbe von den Fortschritten der Elektrochemie so ziemlich unberührt. Die althergewohnten, empirisch ermittelten, im allgemeinen vorzüglichen Badrecepte befriedigten genugsam, und gerade deshalb übersah man die Vorteile, welche die moderne Elektrochemie in nutzbringender Verwertung der Galvanotechnik entgegenbringt.

Aber auch der Galvanotechniker musste die Erfahrung machen, dass Stillstand Rückschritt bedeutet. Ueberblickt man das galvanotechnische Arbeitsfeld, den gegenwärtigen Stand des Erreichten und die Stellung im Rahmen der gesamten Industrie, so fällt uns gerade jetzt ein markanter Wendepunkt sowohl in den wirtschaftlichen Verhältnissen, sowie auch in der praktischen Thätigkeit in die Augen. Die steigenden Bedürfnisse des Alltagslebens, der allgemeine Aufschwung industrieller Unternehmungen, die immer vollkommenere Ausbildung der Fabriksanlagen, die Zusammenziehung verschiedener gewerblicher Betriebe zu einheitlich schaffenden, vielgegliederten, selbständig auftretenden Grossbetrieben bedingen heute das Verlassen des empirischen Bodens, auf dem bisher die Galvanotechnik so sicher festgewurzelt stand; frische Kräfte treiben bereits in dem alten Stamme, und das Gesetz der Anpassung an die Umgebung wirkt auch hier vorteilhaft auf die notwendige Entwicklung eines der ältesten Industriezweige.

Dem kleinen, selbständig arbeitenden Gewerbetreibenden, Elektroplattierer und Galvaniseur sind die Gesetze der Elektrotechnik und Elektrochemie noch immer so gut wie fremd; manuelle Geschicklichkeit und hart erworbene, empirische Kenntnisse leiten ihn allein bei der Ausübung seines Berufes.

In einer Zeit, wo der Konkurrenzkampf den Kleingewerbetreibenden so unbarmherzig drückt, immer schwierigere, technische Aufgaben an ihn herantreten, ist vor allem die exakte Schulung, die theoretische und praktische Fortbildung mit Zugrundelegung aller durch die Fortschritte der Wissenschaft und Praxis gegebenen Behelfe die beste Förderung in seinem Wirkungskreise.

Von diesem Gesichtspunkte ging Sektionschef Dr. W. Exner aus, als er mit dem ihm eigenen Blicke für die Gewerbeförderung die praktische Bedeutung einer rationellen Ausbildung des Galvanotechnikers erkannte und die Schaffung von Meisterkursen auch für diesen gewerblichen Zweig anregte. Das k. k. Handelsministerium in Wien hat infolgedessen vor zwei Jahren den im Gewerbeförderungsdienste bereits bestehenden Meisterkursen für andere Gewerbe, solche für Galvanotechniker angegliedert und Sektionschef Dr. W. Exner und Baurat L. Ekhard haben mit grösstem Eifer die diesbezüglichen Arbeiten in Angriff genommen. Diese Kurse bezwecken nicht nur die Förderung des eigentlichen Galvaniseurgewerbes, sondern auch die Schaffung[1]) neuer Erwerbszweige in verschiedenen Gewerben, welche die Galvanotechnik als Hilfsmittel zur Herstellung und Vollendung eines Teiles ihrer Waren verwenden, so der Bronzearbeiter, Chinasilberwarenerzeuger, Gelbgiesser, Erzeuger chirurgischer Instrumente, Fahrradfabrikanten, Gürtler, Schriftgiesser und vieler anderer.

Durch diese Kurse sollen Gewerbetreibende, die schon erwerbsthätig sind, mit der neuzeitlichen Technik in gewerblichen Klein- und Mittelbetrieben vertraut gemacht und den Frequentanten Gelegenheit geboten werden, sowohl die theoretischen Grundlagen der Elektroplattierung und Galvanoplastik in leicht verständlicher Form kennen zu lernen, als auch in der Werkstätte praktisch darnach zu arbeiten.

Es wurde mir nun die Zusammenstellung und Ausarbeitung des Lehrstoffes, da kein Vorbild für solche Kurse in dem geplanten ausgedehnten Massstabe vorlag, sowie die Durchführung dieser Kurse als Leiter derselben übertragen. Der Lehrstoff musste derart gewählt werden, dass er sich den Bedürfnissen der Praxis innig anschmiegt.

Die selbständige, erfolgreiche und gewinnbringende galvanotechnische Arbeit setzt zunächst gründliche Kenntnis der bei dem Gewerbe in Gebrauch stehenden Materialien, insbesondere der Chemikalien voraus; die verständnislose Vornahme chemischer Prozesse nach vorgeschriebenen Recepten ist wohl wenig geeignet, allen gewerblichen Anforderungen zu entsprechen und über die Stufe primitiven Schaffens hinwegzuführen. Die Kenntnis der chemischen Gesetze fördert die chemische Arbeit, an Stelle des Tastens und Probierens, der Empirie, tritt zielbewusste Thätigkeit; es ist deswegen noch lange nicht das umfangreiche Studium des fachlich ausgebildeten Chemikers für diesen Zweck von nöten; der Unterricht hat sich nur innerhalb jener bestimmt gezogenen Grenze zu bewegen, welche den Galvanotechniker befähigt, das, was er thut, auch zu verstehen, seine Arbeitsmethoden eventuell als findiger Kopf zu vervollkommnen, in seiner Fachlitteratur sich weiteren Rat zu holen und die Fortschritte zu verfolgen.

Denselben Vorteil verschafft das Studium der elektrotechnischen Gesetze und Apparaturen, die Erlernung und Beurteilung der

[1]) Bericht des k. k. Handelsministeriums über die Förderung des Kleingewerbes im Jahre 1900. Erstattet im Auftrage des k. k. Handelsministers Guido Freiherrn von Call, Wien. 1901. k. k. Hof- und Staatsdruckerei.

notwendigen rationellen Einrichtung der Werkstätte, sie tadellos in Stand zu halten, vorkommende Störungen aufzufinden und zu beheben, den Betrieb selbständig und mit Verständnis zu führen.

Die modernen Anschauungen der Elektrolyse gestatten den Einblick in den Vorgang elektrochemischer Prozesse, so dass dem Galvanotechniker nicht mehr fremd sein darf, was im Elektrolysiertrog während des Stromdurchganges stattfindet.

Die Chemikalienkunde, Elektrotechnik und Elektrolyse sind die Grundpfeiler des Lehrplanes, so dass die eigentliche fachliche Ausbildung in der Elektroplattierung und Galvanoplastik mit Leichtigkeit anschliessend bewältigt werden kann. Die an den Elektroden und im Elektrolyt stattfindenden Reaktionen in den speziellen galvanischen Badern und die Konsequenzen, welche daraus zu zieben sind, können nun eingehend besprochen werden, und damit ist die zu jeder Zeit mögliche Kontrollierung des Bades, die Korrektur vorkommender Unregelmässigkeiten im Betrieb und die Vermeidung schlechter Arbeit gegeben.

Die Vorträge über Vor- und Vollendungsarbeiten sollen die besondere Aufmerksamkeit auf alle jene Umstände und Hilfsmittel leuken, welche strikte berücksichtigt und angewendet werden müssen, um eine tadellose Galvanisierung zu erreichen und um je nach den Verhältnissen der Ware besondere Effekte zu verleihen.

Ferner ist in der Gewerbehygiene auf die Gefahren hinzuweisen, welchen der Galvanotechniker bei der Ausübung seines Berufes ausgesetzt ist, wie er sich schützen kann und bei eingetretenen Unglücksfällen vorzugehen hat.

Als wichtigster Abschluss erscheint die genaue Festsetzung des Arbeitswertes. Der blosse approximative Kostenüberschlag ist zu verwerfen, denn die Unter- und Ueberschätzung bringt dem Geschäfte nur Schaden. Die Kalkulation soll nach bestimmten Grundsätzen erfolgen und der Arbeit thatsächlich entsprechen.

Diese Ueberlegungen dienten als Richtschnur bei der Aufstellung und Ausarbeitung des folgenden Lehrplanes, der sich bei der Durchführung der Kurse glänzend bewährte; manches Schlagwort des Programmes mag als zu weitgehend erscheinen, wenn man sich die verschiedenartige Vorbildung und Auffassungsgabe der Frequentanten vor Augen hält. Allein der Vortrag in einfacher, bestimmter, allgemein verständlicher Form überwindet alles, ohne dass dabei der wissenschaftliche Boden verlassen und jene Popularität herangezogen werden muss, die nur oberflächlich das ganze Gebiet durchstreift und dem Praktiker gerade das verschweigt, was er erfahren will und sucht.

**Lehrplan.**

Chemikalienkunde. Chemische Grundbegriffe. Besprechung der wichtigsten anorganischen und organischen Stoffe, soweit sie in der Galvanotechnik Anwendung finden. Metalllegierungen. Prüfung der Chemikalien und Reagenzien auf Reinheit. Wiedergewinnung des Goldes und Silbers aus Lösungen.

Elektrotechnik. Wesen des elektrischen Stromes, seine Wirkungen in und ausserhalb der Strombahn. Stromstärke, elektromotorische Kraft, Spannung, Widerstand, Ohm'sches Gesetz, technische elektrische Masse, Arbeit, Effekt, mechanisches Wärmeäquivalent. Messinstrumente, elektrisches Messen.

Elektrische Stromerzeugung: galvaniscbe Elemente, Akkumulatoren, Thermosäule, dynamo-elektrische Maschinen, elektrische Motoren. Bei allen elektrischen Generatoren werden die Konstruktion, die Schaltungsweisen, Berechnung der Arbeitsleistung, der Kostenpunkt, Montierung und Wartung besprochen; im besonderen bei der Dynamomaschine (Prinzip derselben, Trommelanker, Gramm'scher Ring, Hauptschluss-, Nebenschluss- und Compoundmascbine, Besprechung der einzelnen Bestandteile); Wechselstrom, Drebstrom, Kraftübertragung, Transformatoren.

Elektrische Leitung: Dimensionierung und Montage.

Elektrische Beleuchtung: Bogen- und Glühlichtlampentypen, Schaltung, Schalt- und Schmelzvorrichtungen, Beleucbtungskörper.

Sicherheitsvorschriften für elektrische Starkstromanlagen.

Elektrolyse. Vorgang der Stromleitung in wässerigen Metallsalzlösungen; techniscbe Ausdrücke, Ionentheorie, Faraday's Gesetze; elektrochemisches Aequivalent, Niederschlagsgewicht von Metallen, Stromausbeute, Streuung; Allgemeines über die Strom-Verhältnisse in galvanischen Bädern, Schaltung und Regulierung.

Kalkulation. Berechnung der Niederschlagszeit, der Niederschlagsstärke und der Stromintensität; Kalkulationsprinzipien und Durchführung von Beispielen für die Kalkulation pro Arbeitsobjekt, pro Flächeneinheit und pro Gewichtseinheit. Bestimmung der Niederschlagsschichte mit Hilfe der Wage.

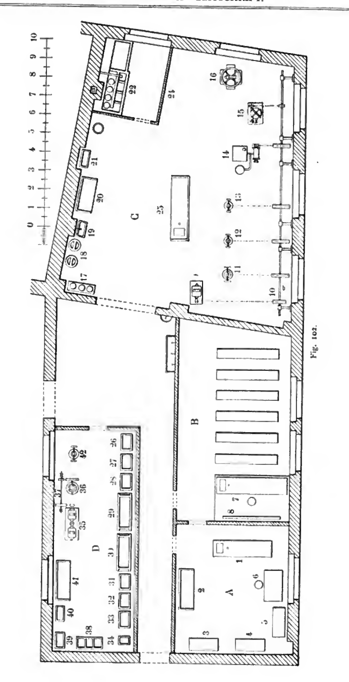


Fig. 102.

Gewerbehygiene. Verhütung und Behandlung der Vergiftungen, Gegengifte, Gesundheitsregeln für die in den galvanischen Werkstätten beschäftigten Arbeiter.

Vor- und Vollendungs-Arbeiten für Elektroplattierung und Galvanoplastik. Ausführliche Behandlung der Dekapierungsarten, wie sie bei den verschiedenen Metallobjekten zur Anwendung gelangen; Reinigung mit dem Sandstrahlgebläse; das Kratzen mit der Hand oder mit der Maschine; Polieren; Polierwerkzeuge, Poliermaschinen; Schleifen, Schleifmaschinen; Mattieren, Aussparen; Oxydieren, Niellieren, elektrische Gravierung, Lackieren (Vernieren) der Metalle.

Elektroplattieren. Allgemeines über die Bereitung und Instandhaltung der galvanischen Bäder; Verkupfern, Vermessingen, Bronzieren, Vernickeln, Versilbern, Vergolden, Verzinken, Verzinnern, Verstählen etc.

Bei der Besprechung der einzelnen Elektroplattiermethoden werden stets die Einflüsse der Konzentration des Bades, der Temperatur, der Stromdichte, der Anordnung der Ware, der Natur der zu plattierenden Metalle, ferner das Auffinden und die Korrektur vorkommender Fehler erörtert.

Galvanoplastik. Erläuterung der Kupferplastik; Anfertigung der Formen; verschiedene Formmassen; graphitieren, Graphitiermaschine; Kupferplastikbad, Zellenapparat, Kupferschnellplastik; Silber-, Gold-, Eisen- und Nickelplastik, Herstellung von Druckstöcken.

Die Lehrgegenstände: Chemikalienkunde, Elektrotechnik, Elektrolyse und Kalkulation sind mit Uebungen verbunden, in welchen Gelegenheit geboten wird, die Prüfung der Chemikalien auf ihre Reinheit, die elektrischen Messungen, die Vorgänge bei der Elektrolyse wässeriger Metallsalzlösungen, Uebungsbeispiele in der Kalkulation u. a. praktisch durchzuführen; die Vorträge werden durch Experimente und Demonstrationen unterstützt.

Ausserdem sollen Exkursionen zu mustergiltig eingerichteten galvanotechnischen Werkstätten Wiens ausgeführt werden.

An den vormittägigen Vorträgen und Uebungen (von 8—12 Uhr) schliessen sich in den nachmittägigen Stunden (von 2—6 Uhr) die praktischen Arbeiten in den Werkstätten an.

Dieselben bestehen in der ersten Woche in Vorarbeiten: Schleifen, Polieren, Entfetten, Beizen, Gelbbrennen etc.; in der zweiten bis halben fünften Woche werden Gegenstände von verschiedenstem Metall und wechselnder Form elektroplattiert, wobei die Vor- und Vollendungsarbeiten wiederholt werden. Als Material werden z. B. verwendet: Kleineisenwaren, Nägel, Ketten, Huthaken, Nadeln, Säbel, Fahrradbestandteile, Zinklampenkörper, Britanniawaren, Tafelaufsätze, Essbestecke, Aschenschalen etc.; überhaupt die mannigfaltigsten Nutz-, Zier- und Kunstgegenstände; in der anderen halben fünften Woche: Galvanoplastik und in der sechsten Woche Clichéerzeugung.

Die vormittägigen Vorträge werden vom Leiter der Kurse gehalten, die Werkstättenarbeiten obliegen einem praktischen Fachmanne, und die Clichéerzeugung lehrt ein Faktor der k. k. Hof- und Staatsdruckerei in Wien.

Ausserdem besteht als Mitwirkung an der Leitung der Meisterkurse noch ein Fachkomitee, welchem hervorragende Vertreter des Gewerbes angehören, und welche den Zusammenhang der Kurse mit dem Gewerbe aufrecht erhalten helfen.

Die nachstehend beschriebenen Unterrichtsräume und Werkstätten nehmen eine Grundfläche von 327 Quadratmeter ein. Bei ihrer Einrichtung wurde auch ein besonderes Augenmerk auf die Anordnung gewerbehygienischer Vorkehrungen gerichtet.

**Räume für den theoretischen Unterricht.**

A. Laboratorium für den Leiter der Kurse: zwei grosse Laboratoriumstische (Fig. 102, 1 und 2) mit Gas-, Wasser- und Elektrizitätsleitung; zwei Kasten (3 und 4) für die Aufbewahrung der Chemikalien und Gerätschaften, ein Bibliothekschrank (5) und ein Schreibtisch (6).

B. Vortragssaal: ein grosser Experimentiertisch (7) mit Gas-, Wasser- und Elektrizitätsleitung und eine Tafel (8) mit Soffittenglühlichtbeleuchtung. An der Decke des Saales sind zwei elektrische Bogenlampen angebracht.

**Räume für den praktischen Unterricht[1].**

C. Raum für die Vor- und Vollendungsarbeiten (Fig. 102 und Abbildungen 103 u. 104): ein 10 PS. Gleichstrommotor (9) betreibt die Transmission (10), von welcher die Riemen zu einer grossen Poliermaschine (11) und zwei kleinen Poliermaschinen (12 und 13), sowie zu dem Sandstrahlgebläse (14) und zur Graphitiermaschine (15) führen. Die Spindelpresse (16) ist für die Clichéerzeugung bestimmt. Für die Decapierung mit Natronlauge dienen ein Gasofen (17) mit drei eisernen

[1] Die Werkstättenanlage wurde von der Firma W. Pfanhauser-Wien in mustergiltiger Ausführung hergestellt.

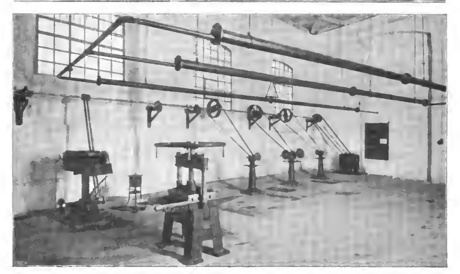


Fig. 103.

Töpfen, für jene mit Wienerkalk die zwei Putzwannen (18) und ein mit Bleiblech ausgeschlagener Spültisch mit Wasserbrause (19); daneben ist ein Manipulationstisch (20) und ein grosser eisenverzinkter Trockenschrank mit Gasheizung (21) aufgestellt; ferner für die Gelbbrennerei ein aus Mauerwerk aufgeführtes, abgeteiltes, innen zementiertes Bassin (22), in welchem grosse Steinzeugtöpfe für die Schwefelsaurebeize, Vorbrenne, Glanzbrenne und Mattbrenne stehen und von Wasser umspült werden. Darüber ist für den Abzug der Gase im Kamin (23) ein Dunstauffangdach angebracht; ausserdem ist noch zum besonderen Schutze für den übrigen Raum C ein Holzverschlag um die Gelbbrenne angebracht (24). In der Mitte der Werkstätte steht ein grosser Manipulationstisch (25).

Zwei elektrische Bogenlampen dienen zur allgemeinen Beleuchtung dieses Werk-

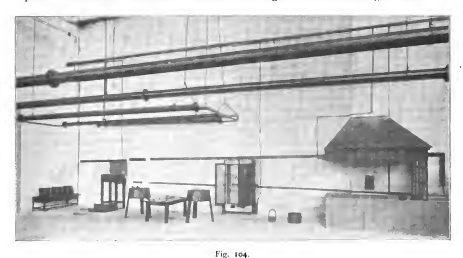


Fig. 104.

stättenraumes, bei den einzelnen Maschinen sind noch speziell elektrische Glühlampen angeordnet.

D. Raum für die Elektroplattierung und Galvanoplastik (Fig. 102 und Abbildungen 105 und 106).

An der einen Längswand gegenüber den Fenstern stehen der Reihe nach folgende Bäder:

Starkversilberungsbad (100 l à 25 g Feinsilber), Steinzeugwanne (26),

Kupferplastikbad, Steinzeugwanne, 100 l (27),

Schnellplastikbad, Steinzeugwanne, 100 l (28),

Zinkbad, Holzwanne, 500 l (29),

Nickelbad für Eisen, Messing, Kupfer etc., Holzwanne, 500 l (30),

Nickelbad für Zink, Steinzeugwanne, 100 l (31),

Messingbad für alle Metalle, 100 l (32),

Kupferbad für alle Metalle, 100 l (33),

Warmgoldbad, Eisenemaillewanne mit Gasheizung (50 l à 1,5 g Chlorgold).

Jedem Bade ist ein Stromregulator und ein Volt- und Ampèremesser beigegeben,

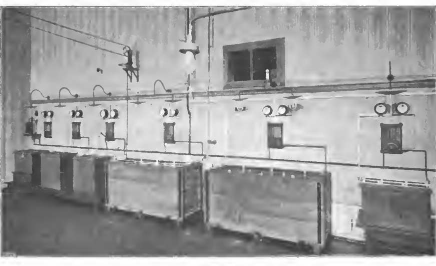


Fig. 105.

welche Apparate an der Wand montiert sind. Der für die galvanotechnischen Arbeiten nötige Strom wird von einem Aggregat (35) geliefert, das aus einer Gleichstromdynamo für eine Leistung von 250 Ampère bei 4 Volt direkt gekuppelt mit einem Gleichstrommotor für 110 Volt besteht. Der Strom wird von einem Schaltbrett zu einem längs der Bäderwand geführten Schienenpaare geleitet, von welchem die Stromabzweigungen zu den einzelnen Bädern in Parallelschaltung angeordnet sind. Für die lebhafte Bewegung der Lösung des Schnellplastikbades ist in dasselbe auf den Boden ein schlangenartig gewundenes, der ganzen Länge nach mit Löchern versehenes Bleirohr eingesetzt, durch welches von einem Kompressor (36), der seinen Antrieb vom Aggregat mit Hilfe eines Vorgeleges (37) erhält, Luft gedrückt wird. Zur genauen Regulierung des Niederschlag-Gewichtes ist dem Silberbade eine in der Zeichnung nicht ersichtlich gemachte, voltametrische Wage beigegeben, welcher das Prinzip des bekannten Kupfervoltameters zu Grunde liegt. Die den Bädern entnommene Ware wird zuerst in der hölzernen Spülwanne (38) mit reinem, kalten Wasser, dann in der kupfernen Warmwasserwanne (39) gewaschen und in der mit Sägespähnen gefüllten Doppelwanne aus Zinkblech (40) getrocknet. Die Warmhaltung derselben erfolgt durch das heisse Wasser, welches von dem Wasserbade (39) zwischen die Doppelwände der Trockenwanne (40) geleitet wird und durch ein im Boden angebrachtes Rohr abfliessen kann. Vor den Fenstern ist ein Manipulationstisch (41) und eine Kratzmaschine mit Fussbetrieb (42) aufgestellt.

Der Raum wird mit elektrischen Glühlampen und ausserdem jedes einzelne Bad besonders beleuchtet.

Für die Vorlesungsversuche und das Privatlaboratorium ist besonders noch ausser einem transportablen Schaltbrett mit Messinstrumenten und Widerstandsrahmen eine Akkumulatorenbatterie (System Tudor), aus vier Zellen bestehend, vorhanden, wovon jede eine Kapazität von 90 Ampèrestunden besitzt und einen maximalen Entladestrom von 30 Ampère liefert. Die Batterie ist auf einem eigens konstruierten Wagen mit drei kleinen massiven eisernen Rädern mit einem Schaltbrettchen angeordnet und kann auf diese Art leicht in alle Raume transportiert werden.

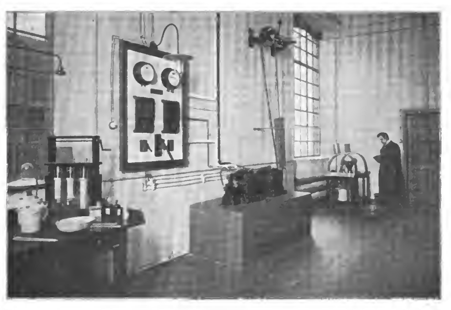


Fig. 106.

Der in den bereits abgehaltenen Kursen erzielte Erfolg war äusserst zufriedenstellend, mehr, als von einem Anfangswerk selbst bei Ueberwindung mancherlei sich stets einstellender Schwierigkeiten erwartet werden konnte. Dabei erwies sich die Art der Werkstätteneinrichtung und der Umfang derselben vollkommen zweckentsprechend, ebenso die eingeschlagene Richtung im Lehrplane und die Vortragsform als äusserst zutreffend. Die Frequentanten suchten im steten Verkehre mit den Lehrern durch weitergehende Spezialfragen die ihnen so erwünschte, gebotene Gelegenheit möglichst auszunützen und bekundeten ein überraschendes Verständnis und hervorragendes Interesse, insbesondere für die ihnen gänzlich neuen theoretischen Fragen, sodass sogar eine Kursverlängerung erbeten wurde.

Diese neue Aktion der Gewerbeförderung hat sich somit schon während der kurzen Zeit ihres Bestandes aufs beste bewährt und entspricht einem starken Bedürfnisse des gegenwärtig so arg bedrohten Kleingewerbes.

# DIE ELEKTRISCHEN TAYLOR-ÖFEN IN PENN YAN, N. Y.

Von *F. C. Perkins.*

Eine der bedeutendsten Anwendungen des elektrischen Stromes auf elektrochemische Arbeiten ist die Herstellung von Schwefelkohlenstoff im elektrischen Ofen. Dieser Prozess ist von Herrn Edward R. Taylor ausgebildet worden, und augenblicklich arbeitet danach eine grosse Fabrik zu Penn Yan im Staate New York. Das von der »Taylor Chemical Company« erbaute Maschinenhaus bezieht aus der verfügbaren Wasserkraft eine Kapazität von 1000 Pferdekräften im Höchstbetrage; auch ist eine Hülfs-Dampfanlage zur Reserve vorgesehen. Zur Lieferung des nötigen Stromes für die elektrischen Oefen sind zwei Stanley'sche Alternatoren installiert worden, zu je 330 Kilowatt Kapazität. Diese Maschinen liefern den nötigen Strom zu einem Potential von 60 Volt; der Strom wird durch Feld- und Erregerrheostaten reguliert, ohne dass irgend welche Transformatoren zur Anwendung kämen, da der Strom direkt aus den Generatoren benutzt wird. Die Zweiphasengeneratoren sind im Maschinenhause aufgestellt; eine an die Welle des Generators gekuppelte mehrpolige Erregerdynamomaschine wird zur Stromerzeugung benutzt. Die den Alternator treibenden Räder wurden von den Dayton Globe'schen Eisenwerken gebaut; die Ausrüstungsteile sollen die grössten einzelnen Maschinenteile sein, die jemals von diesem Werk aus verschifft worden sind.

Diese neuamerikanischen Turbinenräder wiegen im ganzen etwa 80000 (am.) Pfund und bestehen aus zwei Paar Turbinenrädern, die je 22 Zoll Durchmesser haben und horizontal auf einer Welle montiert sind. Das Gerinne misst 9 Fuss 6 Zoll im Durchmesser, ist 36 Fuss lang und besteht aus auf Stahlbalken montierten Stahlplatten. Diese Räder entwickeln bei einem nutzbaren Gefälle von 33 Fuss 637,6 Pferdekräfte und sind mit dem Wellengetriebe des Alternators direkt verbunden.

Der Ofen produziert augenblicklich 8000 Pfund täglich, wenngleich seine Maximalkapazität fast dreimal so gross ist, wenn die Zufuhr von elektrischer Energie in erforderlicher Weise erhöht wird. Der Ofen wird durch einen zweiphasigen Strom von 4000 Amp. gespeist, bei Verwendung einer Klemmspannung von 60 Volt, die jedoch während des Prozesses nach Belieben reguliert werden kann.

Beigefügte Zeichnungen stellen die Pläne für die verschiedenen von Taylor entworfenen Oefen für elektrische Herstellung von Schwefelkohlenstoff dar. Folgende Stelle aus einer Arbeit von Herrn Taylor über »Die Herstellung von Schwefelkohlenstoff im elektrischen Ofen«, die bei der Versammlung

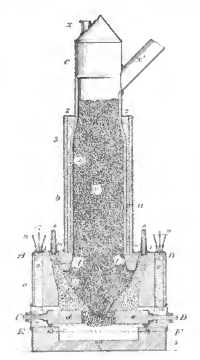


Fig. 106.

der Amerikanischen Elektrochemischen Gesellschaft zu Philadelphia vorgetragen wurde, dürfte in Verbindung mit der Beschreibung dieser neuen industriellen Anlage von Interesse sein:

»Etwa zwanzig Jahre lang habe ich mich mit der Herstellung von Schwefelkohlenstoff beschäftigt, und da ich mit den Unannehmlichkeiten früherer Methoden durchaus bekannt war, wandte ich vor mehr als zwanzig Jahren meine Aufmerksamkeit einer eventuellen elektrischen Methode zu, als dem

zweckentsprechendsten Mittel, um die Produktion auf eine bessere Basis zu stellen. Infolge dieser Unannehmlichkeiten haben wenigstens sechs verschiedene Firmen im Lande aus Unzufriedenheit die Fabrikation aufgegeben, und ich hätte dasselbe gethan,

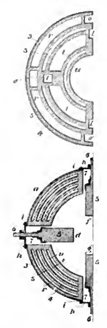


Fig. 108 und 109.

wenn es mir nicht unmöglich gewesen wäre, auf diesen Fabrikationszweig zu verzichten, so dass ich mit allen Kräften mich auf die Ausarbeitung eines neuen Verfahrens verlegte und jahrelang diese Frage aufs Sorgfältigste untersuchte.«

»Bei meinem Verbrennungswärmeverfahren müssen Kohle und Schwefel, die Reaktionsmaterialien, von der Verbrennungskammer ferngehalten werden, wenn das gewünschte Produkt nicht zu anderen Substanzen oxydiert werden soll. Diese Trennung wurde in Retorten aus feuerfestem Thon oder Eisen bewirkt, die von aussen erhitzt wurden, wobei für Entfernen und Kondensieren des Produktes in geeigneter Weise gesorgt wurde. Thonretorten sind dauerhafter als solche aus Eisen, müssen jedoch dicker sein; und da sie die Wärme schlechter leiten, wird ihre grössere Dauerhaftigkeit durch mancherlei Nachteile aufgewogen. Bei beiden wird jedoch nur ein kleiner Bruchteil der durch Verbrennung entwickelten Wärme zur Verbindung von Kohle mit Schwefel verwandt, ein Vorgang, der bekanntlich unter Aufnahme von Wärme vor sich geht. Ueberdies müssen diese Retorten von verhältnismässig geringem Umfange sein, wenn sie bei der Ausführung des Prozesses wirksam sein sollen, und das Gebäude, in dem sie aufgestellt sind, wird ein wahrer Ofen mit einer Atmosphäre, die den Aufenthalt nicht gerade zu einem behaglichen gestaltet.«

»Um allen diesen unangenehmen Umständen abzuhelfen, und auch um die Wärme im Inneren dort hinzuführen, wo sie zur Ausführung der Arbeit verlangt wird, dachte ich schon frühzeitig an den elektrischen Prozess. Derselbe hat sich in der Praxis als so sauber, zweckmässig und angenehm erwiesen, wie meine kühnsten Hoffnungen mich

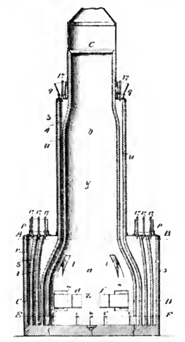


Fig. 110.

es je erwarten liessen. Der erste Ofen zu diesem Zwecke war aussen von einem Eisenmantel umgeben, in dem der Schwefel durch die von dem inneren Metallkasten des Ofens ausgestrahlte Wärme geschmolzen und durch

ein Ventil in geschmolzenem Zustande in den eigentlichen Ofen eingelassen wurde. Dieses Verfahren erwies sich als unzweckmässig und unbefriedigend, weswegen Vorkehrungen getroffen wurden, um die Metallwände durch solche aus Mauerwerk zu ersetzen und um den Schwefel direkt in kaltem Zustande in den Ofen einzuführen, so dass das Innere so vollständig umgeben war, dass der Schwefel, so zu sagen, eine Decke bildet, die beim Schmelzen die absorbierte Wärme nach dem Ofen zurücktreibt. Dieses Verfahren ist so wirksam, dass, je grösser die Produktion, um so kühler die Aussenseite des Ofens ist und um so vollständiger die im Innern erzeugte Wärme zu der Darstellung von Schwefelkohlenstoff ausgenützt wird.«

»In dem Gebaude, woselbst der Ofen aufgestellt ist, hat man weder von unangenehmen Gasen noch von anderen auch nur irgendwie störenden Umständen zu leiden; dasselbe bietet jederzeit einen in

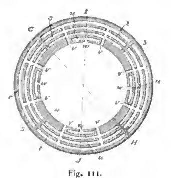


Fig. 111.

jeder Hinsicht angenehmen Aufenthalt. Eventuell können darin auch noch andere Betriebe mit bestem Erfolge ausgeführt werden. Die Lebensdauer der Elektroden fand von Anfang an meine besondere Beachtung; ich traf Vorkehrungen, dass dieselben beständig in selbstthätiger Weise mit zerbrochenen Kohlenstäben versehen wurden, welche den Elektroden eine bedeutende Berührungsfläche geben, gegen die sie anliegen und von der aus die Kohlenstücke nach dem Inneren des Ofens hin spitz zulaufen, so dass der grössere Widerstand die elektrische Energie gerade dort, wo sie für wirksame Arbeit erforderlich ist, in Wärme verwandelt. Der Schwefel steigt auf dem Boden des Ofens an, und seine Höhe wird in der Weise reguliert, dass je nach Bedarf in die umgebenden Kammern kalter Schwefel eingeführt wird, und da dieser ein Nichtleiter der Elektrizität ist, wird er zu einem wichtigen Faktor für die Regulierung des den Ofen durchströmenden Stromes. Bei regelmässiger Zuführung von Elektrizität und nötigem Material in den Ofen ist die Bequemlichkeit und Vorzüglichkeit des Betriebes ganz unübertrefflich; der Ofen funktioniert viele Monate hindurch in fortdauernd kontinuierlicher Weise.«

Man hat festgestellt, dass der Kohlenverbrauch sehr gering ist; die Oberfläche einer jeden Kohle beträgt etwa 30 Quadratzoll und ihre Länge etwa 4 Fuss, so dass die Grösse der Kohlen für genügende Leitfähigkeit sorgt.

Der erste von Herrn Taylor entworfene elektrische Ofen wurde Dezember 1901 patentiert; derselbe ist dazu bestimmt, mineralische Substanzen zu reduzieren und mit Hülfe von Elektrizität chemische Reaktionen und Umwandlungen hervorzurufen, welche Wärme erfordern. Die von ihm angegebenen

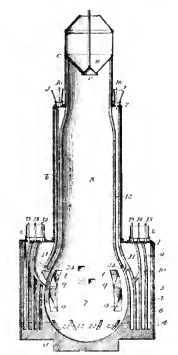


Fig. 112.

leitenden Momente waren: Schutz der Elektroden gegen übermässige Abnutzung, Regulierung der elektrischen Arbeit innerhalb des Ofens und ebenso auch Möglichkeit der Verwendung von Gleichstrom-Elektrolyse, wenn solche wunschenswert ist. In Verbindung mit Widerstandsheizung und Lichtbogen ist dafür gesorgt, dass Ausströmen von Elektrizität verhindert wird, so dass der Maximalwert des Heiz- oder elektrochemischen Effektes des Stromes erzielt wird und die elektrischen Leiter zugleich kühl erhalten werden; die Wärme, die sonst durch Ausstrahlung verloren gehen würde, wird aufgefangen und in den Ofen zurückgeführt. Die Anlage vermeidet auch die Abkühlung des höher erhitzten inneren Teiles des Ofens durch plötzliches Einführen von kaltem Material, wodurch die Kontinuität des Verfahrens gesichert ist.

Auf den beigefügten Zeichnungen sind die Oefen von 1901 (Fig. 110 und 111) und 1902 (Fig. 106, 108, 109) beide von der stehenden oder Kastenform; die Grundfläche des jetzt in Penn Yan benutzten Ofens (Fig. 106) ist mit a, der Körper mit b, und die Kuppel mit c bezeichnet; derselbe besteht aus einer eisernen Kammer, die allen gemeinsam ist, und aus einer in Kammern geteilten feuerfesten Verkleidung aus Chamotteziegeln, die sich nach oben bis zur erforderlichen Höhe über der Oberseite des Körpers ausdehnt. Die Elektroden sind paarweise in d und e und in f und g dargestellt (Fig. 106 und 109); jede einzelne besteht aus einem Hauptteil und aus einem leitenden Stabe, die beide in einer Seitenöffnung in der Ofenmauer an einer metallischen Verschlussplatte h sitzen, die ihrerseits an dem Metallrahmen i befestigt ist. Jede Verschlussplatte ist mit einer Stopfbüchse versehen; Büchse und Platte haben Oeffnungen, die gerade so gross sind, dass die Leitungsstäbe mit einem Isoliermaterial umgeben werden können, so dass dieselben gegen Ausströmen der Elektrizität isoliert sind.

Bei dieser ersten Ofenform, mit der augenblicklich gearbeitet wird, bedeckt eine Schicht aus Asbest oder einem anderen Isoliermaterial die ganze Innenfläche einer jeden Verschlussplatte h; dieselbe erstreckt sich über den Raum zwischen denselben und den Rahmen i, isoliert auf diese Weise die Platten von den Rahmen und trennt alle Substanzen ab, die vom Inneren des Ofens aus auf die Platte zurückwirken könnten. Wenn Elektroden und Schlussplatten eingesetzt sind, werden die Hülsen der Stopfbüchsen mit Asbest verkleidet und darauf festgeschraubt; auf diese Weise werden die Leiter dagegen geschützt, dass um sie herum der flüssige oder gasförmige Inhalt des Ofens entweicht und Luft eintritt.

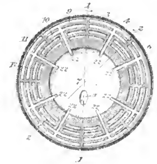


Fig. 113.

Die Anordnung des am 15. August 1902 patentierten verbesserten elektrischen Ofens soll für ununterbrochenen Betrieb geeigneter sein. Bei den Elektroden d, e, f und g des ursprünglichen Ofens wurde die Lebensdauer dadurch verlängert, dass regelmässig auf ihre Enden vermittelst der Schwerkraft Bruchstücke von Leitmaterial aufgeschichtet wurden. Bewegliche Elektroden sind bei einem geschlossenen Ofen von dieser Form für kontinuierlichen Betrieb nicht zweckmässig, da die Stopfbüchsen sicherlich bei einer Substanz wie Schwefelkohlenstoff Störungen verursacht.

Bei dem neuen Taylor'schen elektrischen Ofen (Fig. 112 u. 113) ist eine sich selbst ersetzende Elektrode angebracht, da das neue Material beständig nach unten geht und den Platz des verbrauchten an den Enden der Abnutzungsspitzen einnimmt. Ausserdem wird bei dieser neu entworfenen Form, die die neueste Form eines Ofens darstellt, innerhalb des Ofens der Rückstand an Kohle und Schwefel aus dem Fabrikationsprozess des Schwefelkohlenstoffs geschmolzen und in geschmolzenem Zustande ausgeleert, wenn derselbe sich auf dem Boden der Arbeitskammer des Ofens ansammelt.

In Verbindung mit dem neuen Ofen sind zur Verhinderung oder zum Widerstand gegen den Durchgang des elektrischen Stromes direkt von einer Seite des Ofens nach der anderen, oder zur Beschränkung des Stromes auf die Elektroden an diesem Punkte, Schutzwände q aus nichtleitendem Material, feuerfesten Ziegeln zwischen den Leitungskanälen o und der Mitte des Ofens angebracht; dieselben sind über einander

gelegt, so dass sie die offene Seite eines jeden Leitungskanals überbrücken, vom unteren Ende an, wo der elektrische Leiter an der Hinterseite angebracht ist, bis zum obersten Ende seiner Mündung, wo die Vorderseite des Leitungskanals zurücktritt, damit sie in die Spharoidalform der Arbeitskammer hineinpasst. Die Elektroden speisen sich selbst, indem sie durch ihre Schwerkraft in den Boden der Arbeitskammer von den Mundungen der Leitungskanäle o hinabsinken und gegen einander rücken; sie sind dann natürlich am dunnsten dort, wo sie zusammenentreffen. Der zur Umwandlung der Elektrizität in Wärme notige Widerstand wird daher an diesem Punkte geliefert. Die Warmezone des Ofens wird so auf den Boden verlegt. Es ist dafür gesorgt, dass man den Widerstand des Ofens nach Belieben vergrössern oder verkleinern kann, indem man durch die vor den Leitungskanälen angebrachten Oeffnungen leitendes oder nichtleitendes Material hinzugiebt.

Die zur Zeit benutzten Oefen sind 41 Fuss hoch und messen im Durchmesser 16 Fuss; die Gase und Dämpfe treten aus den Oefen durch Röhren etc. heraus, welche mit den Kondensatoren und Trögen verbunden sind, in denen die Schwefelkohlenstoffdämpfe reduziert oder kondensiert werden. Diese Substanz wird in ausgedehntem Masse verwandt, zur Ausrottung von Erdeichhörnchen, Insekten, die aufgespeichertem Getreide schadlich sind, u. s. w.

---

## DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1902.

Von *Dr. M. Krüger.* (Fortsetzung.)

Die Meinung Ostwald's, dass die grosse Ueberspannung des Wasserstoffs an Quecksilber durch die Oberflächenbeschaffenheit bedingt sei, wird ausser durch die in den vorherigen Abhandlungen gemachten Beobachtungen noch durch direkte Messung widerlegt, wobei die Verfasser als Elektrode flüssiges und festes Quecksilber anwandten. Bei 18° wurde so am Platin 0,745, am Quecksilber 0,346, bei — 85° am Platin 0,430, am Quecksilber 0,123 Volt gemessen. Die bezüglichen Differenzen, welche von den Temperaturänderungen herrühren, sind 0,399 bezw. 0,307 Volt, also zwar nicht genau übereinstimmend, aber doch von nicht bedeutendem Unterschied. — Eine umfangreiche Abhandlung über das elektromotorische Verhalten der unterchlorigen Saure und Chlorsäure veröffentlicht E. Muller[61]). Zu dieser Arbeit macht R. Luther[62]) Bemerkungen theoretischer Art. — Ueber die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Natriumhydroxyd und Bleichlorid veröffentlicht J. F. Sacher[63]) eine Abhandlung, worin er angiebt, dass das Natriumhydroxyd bei Temperaturen zwischen 385° und 563° 2 kathodische Entladungspunkte 1,16, 2,06 Volt fur Wasserstoff und Natrium und ebenso 2 anodische Punkte 0,11 und 1,34 Volt für Sauerstoff und Hydroxyl besitzt. Bei Bleichlorid zwischen 575° und 694° wurden 2 Knickpunkte gefunden, von denen der erste durch eine Depolarisationserscheinung infolge Diffusion von Bleidampf zur Anode ist (s. a. Pyroelektrochemie). — Eine einfache Methode, um die kathodische Polarisation resp. die Ueberspannung der H-Entladung an verschiedenen Metallelektroden in verdünnter Schwefelsäure zu messen, hat J. Tafel[64]) angegeben. Dieselbe besteht darin, dass man die Klemmenspannung zwischen einer blanken Platinanode und platinierten Platinkathode bei einer bestimmten Stromstärke misst, dann die Platinkathode durch ein anderes Metall ersetzt und auf dieselbe Stromstärke wieder einstellt. Die Differenz beider ist die Ueberspannung für die Entladung des Wasserstoffs an der neuen Kathode gegenüber Platin. — Das Reduktionspotential einiger Aldehyde hat E. Baur[65]) gemessen. — Nach den Untersuchungen von J. Billitzer[66]) ist Acetylen ein Depolarisator an einer Kathode aus platiniertem Platin. W. Kistiakowsky[67]) hat neue Untersuchungen uber die Elektrochemie der Doppelsalze veröffentlicht. Bei der Messung der elektromotorischen Kraft von Ketten Me KaCN MeX | Me fand er, dass dieselben zunehmen, wenn die Zer-

[61, 62]) Zts. f. E. VIII, 425, 601.
[63]) Zts. f. Anorg. Ch. 28, 385.
[64]) Zts. f. E. VIII, 604.
[65]) Ber. d. d. chem. Ges. 34. 3732.
[66]) Monatsch. f. Ch. 23. 199.
[67]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 33. 480.

setzungspotentiale der betreffenden Metallsalze abnehmen. — Die Berechnung des osmotischen Druckes einiger Lösungen aus den elektromotorischen Kräften von Konzentrationsketten hat M. T. Godlewski[68]) durchgeführt. — R. v. Hasslinger[69]) stellte Versuche über die Potentialdifferenz in Flammengasen und einigen festen Elektrolyten an. Bei den ersteren wurde in die Flamme eines Teclu-Brenners irgend ein Salz in feinster Zerstäubung eingeblasen und zwei Blättchen verschiedener Metalle (Platin und Eisen) eingehängt. Es zeigt sich, dass sowohl die sauren wie die basischen Bestandteile einen Einfluss üben. Bei vielen Salzen nimmt auffallenderweise das Eisen gegen das Platin positives Potential an, was aber mit der Temperatur sich ändert, indem bei steigender Temperatur die Potentialdifferenz durch 0 hindurch nach der anderen Seite geht. — Wie A. Hagenbach[70]) gefunden hat, besitzen Platin und Kupfer in Schwefeldioxyddampf eine elektromotorische Kraft von 0,07 Volt, beim kritischen Punkt steigt dieselbe auf 0,116 Volt. Von einer Beobachtung ausgehend, die F. W. Küster bei der Elektrolyse von Polysulfidlösungen gemacht hat, wonach regelmässige Stromschwankungen infolge Abscheidung und Wiederauflösung von Schwefel an der Anode eintritt, hat derselbe Forscher[71]) Untersuchungen über das elektrochemische Verhalten des Schwefels angestellt. Er teilt hier zunächst Potentialmessungen von Natriumpolysulfidlösungen mit Platin- und Silberelektroden mit, die beweisen, dass die Nernst'sche Formel auch für die Schwefelelektrode gilt.

Von elektrolytischen Untersuchungen allgemeinen theoretischen Interesses sind noch folgende erwähnenswert. C. Christiansen[72]) hat in einer Lösung von Merkuronitrat, bei Verwendung von Quecksilberelektroden, das Auftreten eines von der Spannung unabhängigen Stromes festgestellt, wenn wechselnde Spannungen eingeschaltet wurden. Er nennt diesen von dem Ohm'schen Gesetz unbeeinflussten Strom unipolaren Strom und findet, dass derselbe unabhängig ist von der elektromotorischen Kraft, vom Widerstand, von der Grösse der Oberfläche der Anode, von der Konzentration der Salpetersäure, dagegen abhängig von der Oberfläche der Kathode und der Konzentration an Merkuronitrat. Die Existenz des Ammoniums, die von Leblanc und Coehn wohl zweifellos nachgewiesen ist, stellt O. Ruff[73]) nach seinen Versuchen in Abrede. Er elektrolysierte Ammoniumjodid in flüssigem Ammoniak bei — 95° und erhielt nur Wasserstoff, mit Jodkalium entstand $KaNH_3$, woraus er schliesst, dass im Ammonium eigentlich ein Hydrid des Ammoniaks vorliege. Zur Frage der Existenz des Ammoniums sind noch die Arbeiten von Moissan[74]) von Bedeutung. Moissan findet gleichfalls, dass Ammoniumchlorid, in flüssigem Ammoniak gelöst, am negativen Pol nur Wasserstoff entwickelte. Verbindungen $Ca(NH_2)_4$ und $Li\,NH_3$ ergeben durch Einwirkung von Chlorammonium bei — 80° nicht Ammonium, sondern Ammoniak und Wasserstoff. Durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf $Li\,NH_2$ entsteht ebenfalls kein $NH_4$. — Die Auflockerung und Verstäubung verschiedener Metallkathoden in alkalischer Lösung haben F. Haber und M. Sack[75]) an weiteren Versuchen studiert und konstatiert, dass die Ursache derselben die Bildung von Alkalimetalllegierungen ist. An diese Arbeit schliesst sich eine umfangreiche Abhandlung von F. Haber[76]) über Legierungspotentiale und Deckschichtenbildung mit Berücksichtigung der Erscheinung der Verstäubung und Auflockerung von Kathoden an. In seiner Abhandlung über elektrolytische Sekundärreaktionen legt J. W. Richards[77]) die Gesichtspunkte dar, nach welchen solche bei der Elektrolyse entstehen und verlaufen. H. Leduc[78]) hat bestimmte Bedingungen für die Bestimmungen des elektrochemischen Aequivalents des Silbers ausgearbeitet und mit denselben eine Genauigkeit von $^1/_{10000}$ erreicht.

Zum Schlusse seien noch folgende Veröffentlichungen angeführt. Das Verhalten von Aldehyden und Ketonen gegen Teslaströme hat H. Kauffmann[79]) einem kritischen Studium, in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten, unterworfen. In einer grösseren Abhandlung von G. Platner[80]) werden die den Elektrochemikern meist nicht geläufigen physikalischen Anschauungen über die Elektrizität klar gelegt. R. Pauli[81]) wendet sich bei der Besprechung einiger Farbenerscheinungen gelöster Moleküle gegen die von

[68]) Bull. de l'Acad. des. Sc. de Cracovie 146–163.
[69]) Monatsh. f. Ch. 22. 907.
[70]) Ann. d. Phys. [4] 8. 568.
[71]) Zts. f. E. VIII. 496.
[72]) Ann. d. Phys. [4] 8. 787.
[73]) Ber. d. d. chem. Ges. 34. 2604.
[74]) Compt. rend. 133. 713, 715. 771.
[75], [76]) Zts. f. E. VIII, 245, 541.
[77]) Diese Zeitschr. IX, 117.
[78]) Compt. rend. 135. 237.
[79]) Ber. d. d. chem. Ges. 35. 473.
[80]) Diese Zeitschr. IX, 55.
[81]) Diese Zeitschr. IX, 1.

anderer Seite geschehene Erklärung durch Dissoziationsvorgänge.

### Stromerzeugung.

Von galvanischen Elementen ist wenig Neues und noch weniger Wertvolles zu berichten. Meist handelt es sich bei den vorliegenden Erfindungen darum, durch besonders günstige Anordnung der Elektroden Elemente von grösserer Beständigkeit und Lebensdauer zu erzielen. So ist bei dem galvanischen Element von W. Erny (D. R. P. 127663)[82]) die Kohlenelektrode am Boden und im Deckel des Elements durch geeignete Vorrichtung festgehalten, um Berührung mit der negativen Elektrode zu vermeiden und gleichfalls das Absetzen von Zinksalzschlamm zu vermeiden. Durch eine sehr geschickte Anordnung wird bei dem Element von E. Rosendorff und M. Loewner (D. R. P. 121933)[83]) eine ganz bedeutende Vergrösserung der Oberfläche sowohl der Zink- wie der Kohlenelektrode erreicht. Die positive Elektrode umhüllt V. Ludvigsen (D. R. P. 124785)[84]) mit einem Schillgeflecht, welches sich durch grosse Biegsamkeit, Widerstandsfähigkeit und geringen elektrischen Widerstand auszeichnet. E. Jahr (D. R. P. 124979)[85]) umgiebt die positive Elektrode seiner famosen Erdelemente noch mit einem flüssigen oder breiigen Depolarisator. Als negative Elektrode für Zinkkohlenelemente verwendet W. Erny (D. R. P. 125787)[86]) Zinkamalgam, welches er zwischen zwei Zinkcylinder, von denen der innere aus Zinkgeflecht besteht, einfüllt. H. J. Dercum (D. R. P. 127088)[87]) hat sich ein Verfahren patentieren lassen, wonach der aus Kaliumbichromat und Schwefelsäure bestehende Depolarisator nach seiner Erschöpfung als Erregerflüssigkeit in den Raum der negativen Elektrode eingefüllt wird. Die Société de l'Étude des Piles électriques benutzt als Depolarisator erhitzte komprimierte Luft, welche in die aus Kupferdrahtgewebe bestehende positive Elektrode geleitet wird[88]). Ein sehr sonderbares regenerierbares Element hat A. Turnikoff und Graf Nesselrode (D. R. P. 122270)[89]) erfunden; der Depolarisator desselben besteht aus einem Gemisch von Grafit und einem Permanganat, welche mit Kaliumchlorat- und Formaldehydlösung getränkt sind. — Die zu den exakten Spannungsmessungen dienenden Normalelemente wurden neuerdings durch genaue Untersuchungen auf ihre Zuverlässigkeit geprüft und vielfach verbessert. Einen kurzen Ueberblick über dieselben und den heute erreichten Grad von Vollkommenheit gab Jäger in seinem Vortrage auf der 9. Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft.[90]) R. Luther besprach vom theoretischen Standpunkte den Einfluss von Beimengungen zum Elektrolyten der Normalelemente, und berichtete über neue Normalelemente, deren elektromotorische Kraft unabhängig von Lösungsmittel ist.[91])

Ueber die Abweichungen der elektromotorischen Kraft von Weston-Elementen infolge der Umwandlung des Kadmiumamalgams verbreitete sich E. Cohen.[92]) Ein neues Kadmium-Normalelement hat H. Tinsley[93]) angegeben. Als positive Elektrode dient ein dünnes amalgamiertes Platinblech, welches von Kadmiumsulfat und Merkurosulfat umgeben ist. Die Konstanz des Elements ist sehr gross, bei stärkerer Stromentnahme sinkt die Spannung infolge Abscheidung von Wasserstoffbläschen; durch Erschütterung kann dieser Fehler wieder beseitigt werden. — Eine sehr praktische Wasserbatterie für die Messungen mit dem Quadrantenelektromotor ist von Leppin und Masche[93a]) konstruiert worden.

Endlos wird allmählich die Zahl der Akkumulatoren-Konstruktionen, die zudem wenig Neues zu Tage fördern. Vielfach dienen zum Festhalten der aktiven Masse immer noch Isolierschichten. Die Anwendung solcher zur Herstellung von Akkumulatoren mit dicht übereinander liegenden Elektroden hat sich P. Marino patentieren lassen (D. R. P. 121340)[94]) Zusatzpatent D.R.P. 122148.[95]) Perret (D. R. P. 120926)[96]) bringt eine plastisch flüssige Akkumulatorenmasse in poröse Gefässe, in welchen sie unter Druck steht, um die Masseteilchen in innige Berührung mit der Stromzuleitung zu halten. Auf eine Sammlerelektrode, bei welcher die wirksame Masse in einem durchlöcherten nichtleitenden Rahmen eingebettet ist, hat E. Topp ein Patent erhalten (D. R. P.

[82]) Diese Zeitschr. IX, 157.
[83]) Diese Zeitschr. VIII, 285.
[84]) Diese Zeitschr. IX, 70.
[85]) Diese Zeitschr. IX, 92.
[86]) Diese Zeitschr. IX, 112.
[87]) Diese Zeitschr. IX, 132.
[88]) The Electrochemist and Metallurgist VIII, 1902, Diese Zeitschr. IX, 91.
[89]) Diese Zeitschr. IX, 20.

[90]) Zts. f. E. VIII, 485.
[91]) Zts. f. E. VIII, 493.
[92]) Zts. f. E. VIII, 643.
[93]) Diese Zeitschr. IX, 16.
[93a]) Diese Zeitschr. IX, 122.
[94]) Diese Zeitschr. VIII, 210.
[95]) Diese Zeitschr. IX, 20.
[96]) Diese Zeitschr. VIII, 209.

117749).[97]) Der elektrische Sammler von W. Cheval und J. Lindemann (D. R. P. 118670)[98]) besteht aus einer grossen Anzahl cylindrischer Elektroden, deren aktive Masse von nicht leitenden porösen Hohlcylindern umgeben ist. Eine sehr merkwürdige Schutzhülle für Sammlerelektroden, welche aus Torffasern durch unvollkommenes Verkohlen mit 40prozentiger Schwefelsäure hergestellt ist, hat sich Ch. P. Kjaer (D. R. P. 122146[99]) patentieren lassen. Auch Celluloidumhüllungen werden immer wieder für Akkumulatorenelektroden verwendet. C. Bruno hängt dieselben an Ansätzen auf, um durch das Gewicht der Elektrode die Seitenwände der Tasche möglichst gespannt zu halten und so einen guten Kontakt der aktiven Masse mit dem zur Zuleitung dienenden Bleiblech zu erzielen. (D. R. P. 124515.)[100]) Durch Ankitten der Celluloidplatten an den Aussenseiten der Platten erreicht H. T. d'Arnoult (D. R. P. 124517)[101]) die nötige Festigkeit.

Eine Sammlerelektrode mit gitterartig durchbrochenem und von einem Rahmen umschlossenen Masseträger hat F. Vörg konstruiert (D. R. P. 127274).[102]) Zur Herstellung von Akkumulatorenplatten benutzt A. Paetzold (D. R. P. 122884)[103]) eine Paste aus Bleiglätte mit einer Lösung von Catechu und Walrat in Glycerin. R. Knöschke bereitet die Füllmasse aus Bleioxyden mit Bleischwamm, der mit Wasserstoff beladen wurde (D. R. P. 126422).[104]) Eine Sammlerelektrode aus kleinen streifenartigen Teilelektroden bestehend, hat V. Jeanty sich patentieren lassen (D. R. P. 124786).[105]) Die Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke vorm. W. A. Boese stellen Platten in der Weise her, dass gerippte Bleistreifen zuerst mit Bleisuperoxyd überzogen und dann zusammengepresst und ausgewalzt werden. (D. R. P. 123832.)[106]) Die Elektrodenplatte von J. B. Relin und Ch. A. Rosier (D. R. P. 124480)[107]) besteht aus schraubenartig gedrehten dünnen Bleibändern, welche reihenförmig in einem Bleirahmen angebracht sind. Die überstehenden Schraubenwindungen werden so zusammengepresst, dass immer noch ein Hohlraum bestehen bleibt. Nach dem Verfahren von W. W. Hanscom und A. Hugh (D. R. P. 126604)[108]) werden die negativen Elektroden aus einzelnen Masseplättchen hergestellt, welche zuerst in besondern Formen aus Bleiglätte, Zucker und Ammonsulfat gepresst, oberflächlich formiert (reduziert) und zu einer Platte zusammengereiht und mit Blei umgossen werden. Die Sammlerelektrode der Knickerbocker Trust Comp. zeichnet sich dadurch aus, dass sie nur aus aktiver Masse besteht und auf der einen Seite positiv, auf der andern negativ formiert ist (D. R. P. 125306 und 125307).[109])

Von neuen Akkumulatorenkonstruktionen amerikanischer Erfinder ist folgendes erwähnenswert[110]). Von Buckley rühren drei Formen einer Hochspannungsbatterie her. Hough's Akkumulator besteht aus Platten von halbkreisförmiger Gestalt, positive und negative sind horizontal, jedes in einer Halbcylinderform angeordnet und beide Halbcylinder nebeneinander aufgestellt. Menges verwendet eine zellenförmige Anordnung der Platten, von denen innen zwei gleiche Polarität besitzende in einer Kammer sich befinden, welche aus porösen nicht leitenden Scheidewänden besteht. Eine ausführliche Beschreibung des Akkumulators »Max« giebt J. J. Heilmann[111]). Als Erregerflüssigkeit für Bleiakkumulatoren benutzt P. Marius Phosphorsäure, der unterphosphorige Säure in kleinen Mengen zugesetzt wird. (D.R.P. 116456)[112]).

Das neue Formierungsverfahren der Sächsischen Akkumulatorenwerke A.G. in Dresden[113]) ist eine interessante Modifikation des Planté Verfahrens, wonach die positive Elektrode zuerst durch Elektrolyse in verdünnter Schwefelsäure auf ihrer Oberfläche formiert, dann mit sehr verdünnter Salpetersäure (1,5%) längere Zeit stehen gelassen wird, worauf man wieder formiert und so fort behandelt, bis eine genügend dicke Schicht $PbO_2$ entstanden ist (D.R.P. 124787)[114]). Ein anderes Verfahren derselben Gesellschaft benutzt zum Formieren Schwefelsäure, welche Schwefelwasserstoff enthält (D.R.P. 127275)[115]). Die Regenerierung sulfatisierter positiver Elektroden bewirkt J. Hofmann (D.R.P. 128033)[116])

97) Diese Zeitschr. VIII, 237.
98) Diese Zeitschr. VIII, 258.
99) Diese Zeitschr. IX, 19.
100) Diese Zeitschr. IX, 45.
101) Diese Zeitschr. IX, 46.
102) Diese Zeitschr. IX, 132.
103) Diese Zeitschr. IX, 20.
104) Diese Zeitschr. IX, 113.
105) Diese Zeitschr. IX, 70.
106) Diese Zeitschr. IX, 44.
107) Diese Zeitschr. IX, 45.
108) Diese Zeitschr. IX, 132.
109) Diese Zeitschr. IX, 112.
110) El. World and Engineer 1901. 1108. Diese Zeitschr. VIII, 234.
111) Diese Zeitschr. IX, 164.
112) Diese Zeitschr. VIII, 236.
113) Elektrot. Rundschau 1902. 87. Diese Zeitschrift IX, 17.
114) Diese Zeitschr. IX, 91.
115) Diese Zeitschr. IX, 133.
116) Diese Zeitschr. IX, 179.

durch Eintauchen derselben in eine Lösung von mit Säure versetzter Chlorkalklösung, wodurch das $PbSO_4$ in $PbO_2$ verwandelt wird.

Zur Steigerung der Kapazität von Bleiakkumulatoren erhitzt C. Heim (D.R.P. 118666)[117]) dieselben während der Ladung und Entladung. Diese Thatsache ist von verschiedenen Forschern schon beobachtet worden, worüber W. Hibbert[118]) berichtet. Derselbe giebt auch an, dass durch die erhöhte Temperatur der Säure nachteilige Wirkungen auf die Platten eintreten, so dass die Kapazität im Laufe der Zeit wieder wesentlich herabgedrückt wird. Um Batterien ohne Zusatzmaschine laden zu können, wenn die Dynamo die bei der Ladung sich erhöhende Spannung nicht liefern kann, teilen E. Cisneros und A. Micka die Batterie in drei Teile; zwei derselben werden zuerst parallel und mit der dritten hintereinandergeschaltet, nach geschehener Ladung der dritten Teilbatterie wird die letztere abgeschaltet und nun die zwei erste Batterien in Hintereinanderschaltung noch vollständig aufgeladen (D.R.P. 124647)[119]).

Die Herstellung sehr leichter Akkumulatoren von grosser Lebensdauer sucht man schon seit längerer Zeit durch Anwendung anderer Materialien als Blei und Schwefelsäure zu erreichen, und wieder ist von derartigen Konstruktionen zu berichten. J. Rabinowicz[120]) macht über derartige Akkumulatoren interessante Angaben. Er erwähnt den Akkumulator von Rousse, bei welchem die Bleischwammelektrode des gewöhnlichen Sammlers durch ein Palladiumblech ersetzt ist, ferner die Akkumulatoren von Entz-Phillipps, Boettcher-Rousse, Krieger und Michalowski und Edison. Sehr viel günstiges weiss die Electr. World and Engineer (40, 14)[121]) über den Edison-Akkumulator zu berichten, dessen Lebensdauer infolge der chemischen Unveränderlichkeit der Elektroden eine sehr grosse sein soll. Sein geringes Gericht macht ihn besonders für Automobilzwecke geeignet. Eine für elektrische Zinksammler geeignete Nickeloxydelektrode erhält T. R. v. Michalowski dadurch, dass er auf Drahtnetze von Nickel ein Gemisch von Nickel, Zink und Eisen elektrolytisch niederschlägt und die mit dem Nickel ausgeschiedenen Metalle chemisch oder ektrochemisch entfernt (D.R.P. 127662)[122]). Ein neuer Akkumulator aus Zinkamalgam, Zinksulfat, Cero-Cerisulfat, Kohle ist Auer v. Welsbach patentiert worden (Engl. Pat. 21566 v. 1901). Ueber den Gasakkumulator von Commelin und Viau bringt La Locomotion automobile VII, No. 47[123]) interessante Details.

[117]) Diese Zeitschr. VIII, 259.
[118]) The Electrical Review 1902, 51. Diese Zeitschrift IX, 129.
[119]) Diese Zeitschr. IX, 69.
[120]) Diese Zeitschr. IX, 95.
[121]) Diese Zeitschr. IX, 177.
[122]) Diese Zeitschr. IX, 157.
[123]) Diese Zeitschr. VIII, 255.

(Fortsetzung folgt.)

## REFERATE.

**Untersuchung über die Gärung der Milch durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit.** Lesage und Dongier (Comptes rendus 134, 102).

Diese Arbeit hat insofern eine besondere Bedeutung, als sie den Weg zeigt, auf dem die Elektrochemie unter Umständen noch zu einem nicht zu unterschätzenden Faktor der Nahrungsmittel-Chemie werden kann. Wie die Verfasser nachgewiesen haben, nimmt beim Gerinnen der Milch die Leitfähigkeit derselben in sehr beträchtlichem Masse zu. Es giebt somit die Messung der Leitfähigkeit ein vortreffliches Mittel ab, um den Grad der Gerinnung festzustellen — eine Thatsache, die sich eigentlich ohne weiteres voraussehen liess, da ja bekanntlich die Zunahme des Acididezgrades in direktem Verhältnis zur Zunahme der Leitfähigkeit steht. N.

**Messung des inneren Widerstandes galvanischer Elemente.** Ch. Ayres jr. (Phys. Ref. 14, 17).

Um den inneren Widerstand galvanischer Elemente zu bestimmen, hat sich der Verfasser eine eigene Methode ersonnen, die auf der Verwendung eines Brückensystems und von Wechselstrom beruht und mittelst deren es gleichzeitig möglich ist, Messungen der Kapazität resp. Berechnungen derselben vorzunehmen.

Die Genauigkeit seiner Messungen überschreitet nie eine Fehlergrenze von ½ %. Dieselben sind sehr ausführlich durchgeführt und erstrecken sich auf Daniell-Elemente sowie Excello-Elemente, welche aber im Prinzip weiter nichts sind, als eine Modifikation der Daniell-Elemente und endlich auf Leclanché-Elemente. Als Resultat der Arbeit sind hervorzuheben:

1. dass die Genauigkeit der Messungen ein Faktor der Induktion des Telephons der Kapazitäten und Widerstände und endlich der Wechselzahl des Messstromes ist;

2. die erneute Bestätigung der schon bekannten Thatsache, dass der innere Widerstand von der Stromstärke unabhängig ist. N.

---

**Beiträge zu dem Problem der elektrochemischen Umformung von Wechselstrom und Gleichstrom durch Aluminium-Elektrolytzellen.** E. König (Elektrotechnische Zeitschr. XXIII. 23, 474).

Ganz im Gegensatz zu Graetz macht der Verfasser die Beobachtung, dass für die Welle, für welche das Aluminium Anode ist, auch bei Spannungen unter 22 Volt durch die Aluminiumkohlezellen stattfindet. Aus seinen Forschungen lassen sich folgende Gesetzmässigkeiten ableiten:

1. Im Wechselstromkreise besteht zwischen Strom und Spannung eine Phasenverschiebung, welche bei unbelastetem Gleichstromkreise am grössten ist und bei steigender Gleichstrombelastung immer mehr zurückgeht.

2. Der maximale Wirkungsgrad nimmt bis zu einem gewissen Grade mit steigender Wechselstromspannung zu. N.

**Ueber die zur Bestimmung der elektrolytischen Wirkung einer Zelle dienenden Verfahren.** Von Berthelot. (L'Electrochimie VIII. 5.)

Die zu bestimmenden Reaktionen sind die folgenden:

Zersetzung von angesäuertem Wasser, unter Freiwerden von Gas, und Zersetzung eines neutralen Satzes, wie Natriumsulfat, in freie Säure und Base.

Obgleich die Bedingungen dieser Bestimmungen wohl bekannt sind, dürfte es vielleicht von Vorteil sein, sie hier näher zu präzisieren, wobei einige neue Daten hinzugefügt werden.

Man verwendet als Voltmeter ein Glas, das mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser enthält, mit kurzen Elektroden, die aus den Enden von starken Platindrähten gebildet werden, die an die Enden von vertikal zurückgebogenen Glasröhren angebracht sind: es sind die sogenannten Wollaston-Elektroden. Sie werden so nahe wie möglich aneinander gebracht, um den Widerstand möglichst $= 0$ zu machen, jedoch muss eine Berührung der Drähte vermieden werden.

Der Wasserstoff entweicht in Blasen, wie der Sauerstoff, und zwar in doppelter Menge, aber in feineren Bläschen; daher tritt er auch etwas früher auf. Um einen sicheren Schluss zu ziehen, muss das Gas fortwährend entstehen und sich von den Polen entfernen, sobald die Entstehung begonnen hat.

Zur Kontrolle trennt man die Elektroden nach Art der Wollastonzelle, schüttelt sie und reibt sie ab, um die daran haftenden Gase zu entfernen, kehrt alsdann die Pole des Voltmeters um, um die Wirkungen in umgekehrtem Sinne von neuem zu erzeugen. Jeder Versuch darf übrigens nicht über den Bruchteil einer Minute hinaus verlängert werden, um die allgemeine Zusammensetzung der Zellen-Bestandteile nicht zu verändern.

Um deutlichere Resultate zu erhalten, muss man schliesslich die Versuche mit Wollaston-Elektroden wiederholen, welche während des ganzes Versuches in einem luftleeren Gefäss in konzentrierte Schwefelsäure tauchen. Man verdreifacht oder vervierfacht auf diese Weise den Durchmesser der Glasblasen.

Um von der Empfindlichkeit des Verfahrens eine Vorstellung zu geben, nehmen wir an, dass das Gewicht des freigewordenen Gases während der notwendigen Zeit kleiner als $^1/_{1000}$ Milligramm betragen kann.

Das Gewicht jedes der feinen sichtbaren Wasserstoffbläschen kann als weniger als ein Millionstel Milligramm und selbst noch weniger geschätzt werden.

Diese Versuche sind in zweifelhaften Fällen und besonders, wenn die elektromotorischen Kräfte ungenügend schienen, fortgesetzt worden, indem man dem angesäuertem Wasser des Voltmeters einige Kubikcentimeter einer Pyrogallussäure hinzufügte, welche den am positiven Pol entstehenden Sauerstoff absorbiert, d. h. um die elektrolytischen Erscheinungen darzustellen bei einer E. M. K., welche um die Hälfte geringer ist als diejenige, welche die Zersetzung des angesäuerten Wassers bestimmt.

Wendet man dieses Hilfsmittel in Verbindung mit schwachen elektrischen Strömen an, so wird der Wasserstoff an einem der Platindrähte nur im gasförmigen Zustande frei. Wenn die Elektrolyse ziemlich energisch ist, bedeckt sich der andere Draht sofort mit einem schwarzen Ueberzug, der durch die Absorption des Sauerstoffs durch die Pyrogallussäure entsteht, der sich aber in der Flüssigkeit durch die Agitationswirkung auflöst.

Ist die Wirkung zu langsam, erscheint dieser Ueberzug nicht. Wenn die elektromotorische Kraft wächst, kann ein Teil des Sauerstoffes sofort frei werden.

Ich will nun auf die elektromotorischen Kräfte in ähnlichen Fällen genauer eingehen.

Bekanntlich hat ein Daniell-Element (Zink-Kupfer) 1,06 Volt (25,1 Cal.); ein Zink-Kadmium-Element 0,3 Volt (8,2 Cal.); ein Zink-Platin-Element (in konzentrierter Schwefelsäure) 0,80 Volt (19 Cal.). Nun:

1. findet die Zersetzung des angesäuerten Wassers durch die Schwefelsäure unter Freiwerden von Gas an beiden Polen nicht statt, selbst im Vakuum mit $1\ ZnPt + 2\ ZnCd = 1{,}5$ Volt.

Sie ist aber bei einem Druck von 0,76 m mit $2\ ZnPt = 1{,}6$ Volt bestimmt worden. Die Angaben stimmen mit den bekannten Thatsachen überein, ebenso wie die Bildungswärme des Wassers 34,5 Cal., welche annähernd die E. M. K. der Zersetzung regelt.

2. Findet die Zersetzung des angesäuerten und mit Pyrogallussäure versetzten Wassers unter Freiwerden von Wasserstoff nur am positiven

Pole statt beim Daniel-Element (1,06 Volt) mit 3 ZnCd (1,05 Volt) und mit 1 ZnPt (0,8 Volt).

Sie findet aber nicht statt mit 2 ZnCd (0,7 Volt). Sie erfordert also eine E. M. K., die ungefähr 18 Cal. entspricht.

Dieselben Grenzen sind bei Anwendung von Formol anstelle der Pyrogallussäure gefunden worden.

Die Zersetzung des Natriumsulfats in Säure und Base kann mit Hilfe einer kleinen U-formigen Röhre von 4—5 ccm bestimmt werden. Die Flüssigkeit wird im voraus gleichmässig gefärbt mittels einiger Tropfen Lakmus. In dieser Flüssigkeit tauchen zwei Platinbleche als Elektroden. Nach kurzer Zeit sieht man, dass die Flüssigkeit in dem einen Zweige des Rohres rot, im andern blau geworden ist.

Dieses charakteristische Merkmal zeigt sich bei Gewichtsmengen, die einem Tausendstel Milligramm freier Säure entsprechen. Diese Reaktion ist vielfach noch empfindlicher als die Gasentwickelung bei den Wollaston-Elektroden.

Man kann die Elektrolyse des Natriumsulfats in gleicher Weise mit Hilfe schwächerer E.M.K. erzeugen, indem man der ganzen Natriumsulfatlösung einige Tropfen von Pyrogalluslösung im voraus hinzusetzt. Zur Ausführung des Versuches genügt ein einziges Daniel-Element.

Wenn diese Versuche mit den vorstehend beschriebenen Vorsichtsmassregeln ausgeführt werden, kann man die geringsten Spuren von Elektrolyse nachweisen. R.

**Elektrolytische Darstellung von Hydrosulfiten.** (Elektrot. Rdsch. 1903. 2. 13.)

Man hat bisher Bisulfite wiederholt schon als Kathodenflüssigkeit elektrolysiert, doch hat man bis jetzt stets sehr schlechte Stromausbeuten erhalten. A. Frank in Charlottenburg hat nun gefunden, dass die freie hydroschweflige Säure durch den Strom sofort wieder zersetzt wird oder an die Anode wandert, wo sie zerstört wird, während die Salze selbst in Lösung relativ beständig sind. Die Neuerung von A. Frank besteht nun darin, dass bei der Elektrolyse Vorkehrungen getroffen werden, die Kathodenflüssigkeit während der Elektrolyse möglichst neutral zu halten, so dass das zu elektrolysierende Bisulfit möglichst annähernd der Formel $NHSO^2$ entspricht und die hydroschweflige Säure als Salz im Kathodenraum verbleibt. Zu diesem Zwecke wird als Anodenflüssigkeit entweder ein Alkali verwendet oder eine Lösung, welche ein basisches Ion zur Kathode wandern lässt. Man verwendet also z. B. entweder Natronlauge oder die Lösung eines Natron- oder Kalisalzes, so dass die Kathodenlauge nach Massgabe der vor sich gehenden Stromarbeit oder Bildung hydroschwefliger Säure neutralisiert, beziehungsweise neutral gehalten wird. Auf diese Weise gelingt es, die grossen Stromverluste durch sekundäre Zersetzung der freien hydroschwefligen Säure zu vermeiden und die Salze in hoher Ausbeute zu erhalten. Wenn man sehr konzentrierte Lösungen zur Elektrolyse anwendet, so gelingt es sogar, infolge der grossen Reinheit der gewonnenen Hydrosulfite, leicht lösliche Salze, wie das Natriumsalz, an der Kathode zur Ausscheidung zu bringen. Spezielle Angaben über die Ausführung dieses Verfahrens sind in nachstehendem Beispiele angegeben.

Es wird als Kathodenflüssigkeit eine Bisulfitlauge von 33,7 g $SO_2$ pro Liter und als Anodenflüssigkeit eine Kochsalzlauge vom spezifischen Gewicht 1,042 verwendet. Die Kathodenoberfläche besteht aus Platin, und es werden pro Quadratdecimeter Kathodenoberfläche 0,144 Ampère verwendet. Die Spannung ist etwa 2,3 Volt, und die Stromausbeute bei dieser Art der Ausführung des Verfahrens beträgt 89,3 %.

Verwendet man dagegen als Anodenflüssigkeit unter im übrigen ganz gleichen Arbeitsbedingungen anstatt der Kochsalzlauge eine verdünnte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,04, so betrug die Stromausbeute in der ersten Arbeitsstunde nur etwa 53 %, fiel in der zweiten Stunde auf 3 % und nach Verlauf einer weiteren Stunde war das gesamte gebildete Hydrosulfit wieder zersetzt.

Aus dieser Gegenüberstellung ergiebt sich, dass bei Verwendung von Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit im Laufe der Elektrolyse Schwefelsäure zur Kathode wandert, welche eine Zersetzung des gebildeten hydroschwefligsauren Natrons unter Freimachung der durch den Strom sehr leicht zersetzlicher hydroschwefligen Säure bewirkt. Dagegen wird bei Verwendung von Chlornatriumlauge oder einer sonstigen, ein basisches Ion zur Kathode sendenden Anodenflüssigkeit keine Zersetzung des gebildeten Natriumsulfits hervorgerufen. Bei dieser Durchführung der Elektrolyse wird im Anodenraum noch ein weiteres verwertbares Ion, nämlich Chlor, gewonnen, wodurch die technische Herstellung vom ökonomischen Standpunkte aus gefördert und erleichtert wird. —n.

**Verbesserungen des elektrischen Ofens.** — E. R. Taylor. (Trans. Am. Electrochem. Soc., 1902, vol. II, pp. 185—189.)

An anderer Stelle (siehe diese Zeitschr. Seite 238ff.) haben wir über ein von Taylor erfundenes Verfahren berichtet, nach dem die Lebensdauer der Elektroden des elektrischen Ofens in der Weise verlängert wird, dass fortwährend ihren Enden vermittelst der Schwerkraft Bruchstücke leitenden Materials zugeführt werden. In vorliegender Arbeit giebt Taylor eine Methode an, bei der von Verlängern keine Rede ist, da die Elektroden eigentlich gewissermassen selbst Leben besitzen. Es handelt sich um eine, sich selbst ersetzende Elektrode in einem geschlossenen Ofen; dieselbe besteht aus beweglichen Bruchstücken, die unaufhörlich hinabsinken und selbst die Elektrode darstellen. Die Röhren, durch welche diese Bruchstücke zugeführt werden, sind vermittelst eines isolierten Leiters durch den Ofenkessel hindurch mit der Elektrizitätsquelle verbunden.

Ein zweites Erfordernis, das ein elektrischer Ofen bei ununterbrochenem Betriebe erfüllen muss, ist das, dass entweder ein nichtflüchtiges Produkt oder ein ebensolcher Rückstand fortwährend oder in bestimmten Zwischenräumen in geschmolzenem Zustand entfernt werden kann.

Eine Wand aus nichtleitender Substanz, mit der die Vorderseite der Röhren versehen ist, sorgt dafür, dass kein übergrosser Durchgang von Elektrizität durch den Ofen stattfinden kann.

In geeigneter Weise ist ferner dafür gesorgt, dass man durch Einführung von leitendem oder nichtleitendem Material den Widerstand des Ofens abändern kann. A. G.

**Ein Zinkbromid-Akkumulator.** H. H. Dow. (Trans. Am. Electrochem. Soc., 1902, vol. 1, p. 127.)

Ein recht guter Akkumulator kann mit Zink- und Kohleelektroden und einer Zinkbromidlösung hergestellt werden. Beim Laden wird Zink an der Zinkelektrode niedergeschlagen und freies Brom an der Kohleelektrode freigemacht. Bei der Entladung verschwindet das Brom und wird das niedergeschlagene Zink aufgelöst. Wahrscheinlich findet nur eine Reaktion statt, nämlich: $Zn + Br_2 = ZnBr_2$. Dies ist ein äusserst einfacher Prozess im Vergleich mit den verwickelten Reaktionen, die bei der gewöhnlichen Bleizelle eine Rolle spielen; der Umstand, dass die Spannung dieselbe ist, gleichviel ob eine leichte oder kräftige Ladung stattfindet, scheint darauf hinzudeuten, dass die Reaktionen in beiden Fällen dieselben sind, während bekanntlich bei der Bleizelle die Spannung ganz erheblich verschieden ist, je nachdem dieselbe fast vollständig oder aber nur zum Teil geladen ist.

Die Potentialdifferenz beträgt etwas über 1,7 Volt und ist bei Entladung und Ladung dieselbe; anscheinend verändert sie sich nicht, wenn die Konzentration des Elektrolyten variiert wird. Verfasser hat jedoch mit der Zelle noch nicht genügend gearbeitet, um entscheiden zu können, ob die Konstanz der Spannung die Zelle zu einer Normalzelle geeignet macht. Professor D. C. Miller, an der Case School of Applied Science, untersucht augenblicklich diese Frage. Wenn sich wirklich unter leicht zu erzielenden Bedingungen völlige Konstanz herausstellen sollte, so dürfte dieses Normalelement vor allen sonst vorgeschlagenen mancherlei Vorteile voraus haben. Dasselbe kann überall im Augenblick hergestellt werden, da es nicht komplizierter ist als ein Primärelement in seiner einfachsten Form.

A. G.

## PATENTBESPRECHUNGEN.

**Vacuumapparat zur Elektrolyse von Lösungen, welche während der Elektrolyse gasförmige Zersetzungsprodukte liefern.** — Wilfred Barnes in Lynn, V. St. A. — D. R. P. No. 130049.

In elektrolytischen Zellen ein Vacuum zu erzeugen, um die gasförmigen Produkte abziehen zu können, ist bekannt. Die Erfindung hat nun eine Apparatenverbindung zum Gegenstande, welche einen ununterbrochenen Betrieb ermöglicht, d. h. einen Betrieb, während dessen die Lauge ununterbrochen durch die Elektrodenkammer fliesst und gleichzeitig die das Vacuum erzeugende Luftpumpe oder dgl. in Thätigkeit ist. Die Lauge tritt zunächst in die am höchsten stehenden Aufnahmebehälter, aus diesen fliesst sie in mit Schwimmerventil versehene Speisebehälter, aus diesen in die Elektrodenkammern, welche mit den Speisebehältern in gleicher Höhe liegen, mit ihnen kommunizieren und daher dasselbe Niveau haben. Aus den Elektrodenkammern tritt die erschöpfte Lauge in die unteren Ablassbehälter. Die Gasräume all dieser Apparate stehen durch Vacuumleitungen mit ein- und demselben zum Sauger führenden Rohr in Verbindung.

**Einrichtung zur elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode.** — Edwin Edser und Meyer Wildermann in London. — D. R. P. No. 130118.

Die Einrichtung ist durch eine Reihe eine Scheidewand bildender Tröge zur Aufnahme des Quecksilbers mit freien Oberflächen in der Zersetzungs- und Bildungsabteilung der durch die Tröge getrennten Zelle gekennzeichnet. Hierbei können die Tröge mit Rippen oder Stegen versehen sein, die in das Quecksilber des unteren oder benachbarten Troges eintauchen.

Bei einer Ausführungsform dieser Einrichtung bildet die aus Trögen bestehende Scheidewand eine mittlere und eine äussere, jene umschliessende Abteilung oder Kammer.

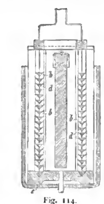


Fig. 114.

Ferner können die Scheidewand *b* und ihre Rahmen von einem Bodenteil *e* getragen werden und die Enden der Tröge *d* in Ausnehmungen von Endplatten greifen, mit denen sie fest verbunden sind. Die Scheidewand kann auch von neben einanderliegenden Trögen von

∞-förmigem Querschnitt gebildet sein, die zur Abschliessung der oberen und unteren, durch die Scheidewand gebildeten Abteilung in einander greifen.

Bei einer weiteren Ausführungsform der Einrichtung haben die die Scheidewand bildenden Tröge von V-förmigem Querschnitt wechselweise auf der einen und anderen Seite verlängerte Scheidewände erhalten, oder sie sind an entsprechenden Stellen mit Ausschnitt und Lappenansatz versehen, um das übertretende Quecksilber jedes Troges von dem darunter befindlichen Troge aufnehmen zu lassen.

Der Apparat ist einfach, bei der Benutzung wirksam und zeigt einen geringen elektrischen Widerstand. Bei seiner Benutzung wird sehr wenig Quecksilber verbraucht, und die erhaltenen Produkte sind vollkommen rein.

**Zirkulationseinrichtung an elektrolytischen Apparaten mit doppelpoligen Elektroden.** — Max Haas in Aue i. S. und Dr. Felix Oettel in Radebeul b. Dresden. — D. R. P. No. 130345.

Damit Nebenschlüsse durch die Laugenzirkulation möglichst eingeschränkt werden, sind sowohl die Laugendurchflüsse von einer Kammer zur andern als auch die Zu- und Abflüsse nach und von den einzelnen Kammern als Flüssigkeitswiderstände ausgebildet. Die betreffenden Leitungen oder Kanäle haben also geringen Querschnitt und grosse Länge.

**Vorrichtung zum Einstreichen der wirksamen Masse in Sammlerelektroden.** — Theodore Pescatore in Manchester, England. — D. R. P. No. 130522.

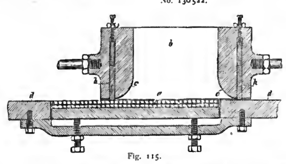



Fig. 115.

Die inneren Unterkanten *c* des die Füllmasse aufnehmenden Kastens *b* sind abgerundet, um während der Hin- und Herbewegung desselben über die in die Tischplatte eingelegte Elektrodenplatte *a* die in letzte fallende wirksame Masse einzudrücken. Um die Füllermasse besser in die Platte einstreichen und die Oberfläche derselben glätten zu können, sind in die Vorder- und Rückwand des Kastens Gummistreifen *h* eingesetzt.

**Elektrischer Ofen, bei welchem das in einem ringförmigen Tiegel befindliche Schmelzgut von dasselbe durchfliessenden Induktionsströmen erhitzt wird.** — Société Schneider & Cie. in Le Creusot, Frankr. — D. R. P. No. 130599.

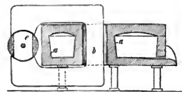



Fig. 116.

Der ringförmige Tiegel *a* für das Schmelzgut umschliesst einen Schenkel des lamellierten Eisenrahmens *b*. Letzterer ist mit einer oder mehreren Oeffnungen zur Aufnahme rotierender Magnete *c* versehen. Dieselben können entweder Elektromagnete oder permanente Magnete sein und ändern bei ihrer Drehung Zahl und Richtung der den Rahmen *b* durchfliessenden Kraftlinien, wodurch in dem leitenden Schmelzgut Induktionsströme hervorgebracht werden, die es erhitzen.

**Sammlerelektrode, deren Masseträger aus einer Antimonbleiplatte mit aus derselben ausgestanzten und nach den Breitseiten zurückgebogenen Lappen besteht.** — W. J. Jackson in Philadelphia. — D. R. P. No. 130808.

Die Sammlerelektrode besteht aus einer mit wirksamer Masse bekleideten Antimonbleiplatte, deren senkrechte Ränder rohrförmig umgebogen sind. Der untere wagerechte Rand der Platte ist dagegen mit einer genuteten Hartgummileiste versehen, durch welche die Elektrode von dem Gefässboden isoliert wird.

**Verfahren zur Herstellung von Bleischwammplatten durch elektrolytische Reduktion von Bleisuperoxydplatten.** — John Irving Courtenay in London. — D. R. P. No. 130809.

Aus einem Gemisch von Bleioxyd und Kohlenstaub und einer bekannten Pastierungsflüssigkeit werden Platten hergestellt, aus denen man in bekannter Weise den Kohlenstoff durch elektrolytische Oxydation entfernt. Die hierdurch erhaltenen Bleisuperoxydplatten werden sodann elektrolytisch in verdünnter Schwefelsäure zu Bleischwammplatten reduziert.

**Sammlerelektrode, deren Masseträger aus einer Antimonbleiplatte mit aus dieser ausgestanzten und seitlich gebogenen Lappen besteht.** — W. J. Jackson in Philadelphia. — D. R. P. No. 130916.

Der Masseträger besteht aus einer gewalzten Antimonbleiplatte, deren vier Ränder rohrförmig umgebogen sind, um sie ohne Anbringung eines besonderen Rahmens genügend zu versteifen. Die wirksame Masse wird auf der Platte durch aus dieser ausgestanzte und seitwärts gebogene Lappen in bekannter Weise gehalten.

# ALLGEMEINES.

**Sauerstoff-Explosion in einer Akkumulatoren-Fabrik.** Reiner Sauerstoff kann bekanntlich weder zu Verbrennungs- noch zu eigentlichen Explosionserscheinungen Veranlassung geben; der obige Titel ist somit nicht ganz zutreffend.

Seitdem man erkannt hat, dass die Wasserstoff-Sauerstoffflamme (Knallgas) viel besser ist, als die früher allgemein in Verwendung stehende Wasserstoff-Luftflamme, geben die Akkumulatorenfabriken immer mehr dazu über, für ihre Lötarbeiten Wasserstoff und Sauerstoff anzuwenden, und zwar stellt sich der Herstellungspreis für diese Gase am billigsten, wenn dieselben auf elektrolytischem Wege gewonnen werden. Elektrolytischer Wasserstoff und Sauerstoff sind nicht nur viel billiger als auf chemischem Wege dargestellt, sondern auch viel reiner. Für Montagen werden die Gase in besonderen Stahlflaschen komprimiert, nach Belieben bis auf etwa 150 Atmosphären.

Eine derartige elektrolytische Wasserzersetzungsanlage mit Kompressoraggregat ist in einer westfälischen Akkumulatorenfabrik seit kurzer Zeit in Betrieb. Für jedes Gas ist ein eigener Kompressor vorhanden, für den Wasserstoff ein dreistufiger, für den Sauerstoff ein zweistufiger. Als an dem Sauerstoffkompressor anfangs des Sommers im Beisein des Betriebsingenieurs, eines Chemikers und eines Meisters ein Sicherheitsventil eingesetzt bezw. probiert werden sollte, entstand die unter einem dumpfen Knall vor sich gehende Explosion, wobei der Betriebsingenieur, sowie der Chemiker schwer verletzt wurden.

Es drängt sich die Frage vor: Auf welche Ursache ist die Explosion zurückzuführen? Und die Antworten auf diese Frage sind von verschiedenen Seiten verschieden ausgefallen. Auf der einen Seite wird unreiner, d. h. mit Wasserstoff vermischter Sauerstoff vermutet, auf der anderen Seite wird es als ein grober Fehler bezeichnet, dass die Kolben des Sauerstoffkompressors mit reinem Glyzerin (an Stelle von reinem Wasser!!) geschmiert worden sind. Anlässlich des Probierens des neueingesetzten Sicherheitsventiles stieg der Druck nämlich auf 190 Atmosphären, und hierbei wäre eine Selbstentzündung des Glyzerins eingetreten. Wie sich Glyzerin in stark gepresstem Sauerstoff verhält, ist nun noch nicht ganz festgestellt; die Vermutung liegt aber nahe, dass sich Glyzerin unter diesen Bedingungen ähnlich verhält wie vegetabilische Fette und Oele, die sich in Anwesenheit von komprimiertem Sauerstoff (mindestens 25 Atmosphären notwendig!) so rasch oxydieren, dass eine starke Erwärmung eintritt. Aus diesem Grunde dürfen die Muttern, Ventile u. dgl. an Sauerstoffflaschen nie mit Oel oder Fett geschmiert werden.

**Rotierende Umformer.** In Frankfurt a. M. hielt der Ingenieur Clarence Feldmann, Privatdozent an der technischen Hochschule in Darmstadt, einen Vortrag über rotierende Umformer. Der Redner wies zunächst auf den Unterschied hin zwischen den in Deutschland vielfach gebräuchlichen Umformergruppen, direkt gekuppelten Motor-Dynamos, gegenüber den eigentlichen rotierenden Umformern, denen im Anker mittels Schleifringen Mehrphasenstrom zugeführt wird, während man aus derselben Ankerwicklung durch einen Kollektor Gleichstrom entnimmt. In klarer Weise wurde die Art der Regulierung bei diesen Maschinen beschrieben und gezeigt, welche Gesichtspunkte bei der Konstruktion zu beachten sind, um das gefürchtete sogenannte »Pendeln« zu verhüten. In Amerika hat man diese Maschinentype bereits vielfach angewandt, insbesondere für den Betrieb elektrischer Bahnen. Auf Grund der ausgezeichneten amerikanischen Erfahrungen kann man sagen, dass diese Maschinen für grosse Kraftverteilungsanlagen ein sehr wertvolles und durchaus erprobtes Zwischenglied darstellen. In der Diskussion wurde hervorgehoben, dass rotierende Umformer schon im Anfang der 90er Jahre in Deutschland ausgeführt wurden, speziell von Lahmeyer, und dass sich auch solche Maschinen von dieser Zeit her im Anschluss an das Bockenheimer Werk im Betrieb befinden. Die Schwierigkeit der Regulierung und die in Deutschland übliche höhere Periodenzahl liessen aber damals die allgemeinere Anwendung nicht aufkommen.

**Amalgamieren von Zink.** Zur Amalgamation von Zink können folgende Verfahren benutzt werden: Die Zinkzylinder werden gut mit Sand abgescheuert und, nachdem der Sand durch Abspülen mit Wasser entfernt worden ist, sofort in Quecksilber getaucht, auf dessen Oberfläche Salzsäure gegossen ist. Um an Quecksilber zu sparen, wird ein zylindrisches Glasgefäss von geringerem Durchmesser benutzt, in welchem sich ein zweites, beschwertes Glasgefäss von geringerem Durchmesser befindet. In den ringförmigen Raum zwischen beiden Gefässen wird das Quecksilber eingefüllt. Nachdem der Zinkzylinder aus dem Quecksilber entfernt worden ist, wird er in ein Gefäss mit Wasser gestellt, um die Säure zu entfernen und das abtropfende Quecksilber zu sammeln. Das Wasser in diesem Gefäss muss häufig erneuert werden. Nach einem anderen Verfahren werden die Zinkzylinder in verdünnter Schwefelsäure (1 T. Schwefelsäure, 10 T. Wasser) gebeizt und in eine Quecksilbersalzlösung 1/4 bis 1 Minute getaucht. Diese Lösung wird in folgender Weise hergestellt: a) 10 Gewichtsteile Quecksilberchlorid werden in 12 T. Salzsäure und 100 T. Wasser gelöst. b) 1 T. Quecksilber wird in 5 T. Königswasser unter vorsichtigem Erwärmen gelöst. Das Königswasser besteht aus 1 T. Salpetersäure und 3 T. Salzsäure. Der Lösung wird so lange Salzsäure zugesetzt, bis die anfänglich milchige Trübung verschwindet. c) 1 T. Quecksilbernitrat wird in 10 T. warmen Wassers gelöst und Salzsäure wie vorher zugesetzt. Nach einem dritten Verfahren werden die Zinkzylinder zuerst in verdünnter Schwefelsäure gebeizt, dann in eine der Quecksilbersalzlösungen getaucht, abgetrocknet und schliesslich mit metallischem Quecksilber abgerieben. Das zuerst genannte Verfahren dürfte das beste sein, doch ist der Quecksilberverbrauch ziemlich hoch. Das einfache Tauchverfahren wird nicht empfohlen. Da bei der Verwendung von Salzsäure bezw. Quecksilber schädliche Dämpfe entstehen, muss die Arbeit in einem gut ventilierten Raume erfolgen, und die Arbeiter müssen mit Respiratoren und Gummihandschuhen versehen sein. (Elektrot. Anz.)

**Aachen.** Die Königl. Technische Hochschule ernannte zu Doktor-Ingenieuren ehrenhalber den Generaldirektor der Gutehoffnungshütte in Oberhausen Geheimen Kommerzienrat Lueg, den Geschäftsführer des Vereins deutscher Eisenhüttenleute Ingenieur Schrödter-Düsseldorf, und den Generaldirektor der Société électrométallurgique française La praz in Savoyen Paul Béroult.

**V. Internationaler Kongress für angewandte Chemie. Berlin 1903.** Die Arbeiten des Kongresses werden in 11 Sektionen erledigt werden. Der Präsident des Kongresses, Herr Geheimer Regierungsrat Professor Dr. Otto N. Witt, hat in einer Sitzung mit den an die Spitze der einzelnen Sektionen gestellten Herren die grundlegenden Prinzipien für die wissenschaftliche Umgestaltung des Kongresses festgestellt. Die Sektionen sind wie folgt eingeteilt worden:

I. Analytische Chemie, Apparate und Instrumente. Vorsitzender: Professor Dr. G. von Knorre, Charlottenburg, Technische Hochschule.
II. Chemische Industrie der anorganischen Produkte. Vorsitzender: Geheimer Regierungsrat Dr. Heinecke, Berlin NW., Wegelystr.
III. Metallurgie, Hüttenkunde und Explosivstoffe. Vorsitzender: Geheimer Regierungsrat Professor Dr. J. Weeren, Charlottenburg, Stuttgarterplatz 13.
IV. Chemische Industrie der organischen Produkte. Subsektion A: Organische Präparate inklusive Teerprodukte. Vorsitzender: Geheimer Regierungsrat Professor Dr. H. Wichelhaus, Berlin NW. 40, Grosse Querallee 1.
Subsektion B: Farbstoffe und ihre Anwendung. Vorsitzender: Regierungsrat Lehne, Grunewald, Trabenerstr. 9.
V. Zuckerindustrie. Vorsitzender: Professor Dr. Herzfeld, Grunewald, Gillstr. 12.
VI. Gährungsgewerbe und Stärkefabrikation. Vorsitzender: Geheimer Regierungsrat Professor Dr. M. Delbrück, Berlin W. 15, Fasanenstr. 44.
VII. Landwirtschaftliche Chemie. Vorsitzender: Geheimer Hofrat Professor Dr Wagner, Darmstadt.
VIII. Hygiene. Medizinische und pharmazeutische Chemie, Nahrungsmittel. Vorsitzender: Medizinalrat Dr. E. A. Merck, Darmstadt.
IX. Photochemie. Vorsitzender: Professor Dr. R. Miethe, Charlottenburg, Kantstr. 42.
X. Elektrochemie und physikalische Chemie. Vorsitzender: Dr. Henry T. Böttinger, Elberfeld.
XI. Rechts- und wirtschaftliche Fragen in Verbindung mit der chemischen Industrie. Vorsitzender: Dr. C. A. Martius, Berlin W. 9, Vossstr. 12.

Diese Sektionen sind bereits konstituiert und haben auch eigene Sitzungen abgehalten, in denen alles vorliegende Material heraten wurde. Von jeder Sektion werden einige Fragen von allgemeiner und internationaler Bedeutung aufgestellt werden, für welche Referenten und Korreferenten ernannt sind, und an deren Behandlung sich eine Diskussion sowie schliesslich eine dem Kongress in seiner Schlusssitzung vorzulegende Resolution zu knüpfen hat. Ausserdem liegen bereits für jede Sektion eine Anzahl von Einzelvorträgen von Fachgenossen des Inlandes sowie des Auslandes vor.

In den drei Plenarsitzungen werden ausser den offiziellen Eröffnungs- und Schlussreden von Seiten hervorragender Vertreter der Wissenschaft und Industrie verschiedener Länder zusammenfassende Vorträge gehalten werden.

Eine Reihe von besonders wichtigen Fragen aus dem Gebiete der analytischen Chemie wird von einer besonderen internationalen Analysen-Kommission bearbeitet.

Eine besondere Ausstellung von Apparaten und Präparaten wird der Kongress als solcher nicht veranstalten. Es ist indessen sicher, dass den Mitgliedern des Kongresses während der Tagung desselben vielfache Gelegenheit geboten werden wird, Neuerungen aus den verschiedensten Gebieten der Chemie kennen zu lernen. Vorträge mit Demonstrationen werden auch in den Sitzungen der einzelnen Sektionen zugelassen werden.

Die Plenarsitzungen sowie die Sektionsberatungen werden im Reichstagsgebäude stattfinden. Nur die Sektion X »Elektrochemie und physikalische Chemie« wird wegen der mit den Vorträgen verbundenen Experimente im Hörsaale des physikalischen Institutes tagen.

Ein Ortsausschuss ist unter dem Vorsitz des Herrn Kommerzienrates Dr. J. F. Holtz konstituiert worden. Das reichhaltige Programm der festlichen Veranstaltungen ist bereits aufgestellt worden.

Mitteilungen und Anfragen, welche den Kongress betreffen, sind an das Bureau desselben, Charlottenburg, Marchstrasse 21, zu richten.

**Brand der Niagara-Werke.** Wie soeben bei Schluss der Redaktion gemeldet wird, sind die grossen elektrischen Werke zu Niagara-Falls, über welche wir unsern Lesern oft und in ausführlichen Aufsätzen berichtet haben, niedergebrannt. Die Herstellungskosten derselben betrugen ca. 75 Millionen Mark.

## BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

**Fischer, Professor Dr. Ferdinand. Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1901.** 47. Jahrgang, oder Neue Folge 31. Jahrgang. 1. und 2. Abteilung: Unorganischer und organischer Teil. Leipzig, 1902, Verlag von Otto Wigand. Preis 28,— M.

Der neue Band dieses Jahresberichtes schliesst sich seinen Vorgängern würdig an; sowohl die übersichtliche Anordnung des Stoffes, wie auch die kritische und sorgfältige Art der Berichterstattung sind in jeder Hinsicht gewahrt worden. Wie schon der Titel sagt, hat auch in diesem Jahr wieder unser Spezialgebiet, die Elektrochemie, eine besondere Berücksichtigung erfahren, und es sind die wichtigeren neuen Methoden und Apparate in grosser Vollständigkeit wiedergegeben. Einzelne Produkte, wie z. B. das Calciumcarbid, sind ebenso wie die Galvanoplastik in besonderen Kapiteln abgehandelt. Das Werk giebt eine vollständige und nahezu lückenlose Uebersicht über die Leistungen der praktischen Elektrochemie während des Jahres 1901 und es wird aus diesem Grunde eine wertvolle Bereicherung der Bibliothek eines jeden Fachgenossen bilden.

**Gerdes, Peter. Einführung in die Elektrochemie.** Nach der elektrolytischen Dissoziationstheorie. Mit 48 in den Text gedruckten Abbildungen. Halle a. S. 1902, Druck und Verlag von Wilh. Knapp. Preis 4,— M.

Der Verfasser giebt im vorliegenden Werke in einfachen und doch klaren Worten eine Darstellung der hauptsächlichsten für die Elektrochemie in Betracht kommenden Grundbegriffe, Theorieen, Erscheinungen, Apparate u. u. w. Dasselbe soll lediglich eine Einführung in das grosse Gebiet der Elektrochemie sein, und wir glauben, dass der Verfasser, was die Anordnung des Stoffes anbetrifft, seine Aufgabe in vorzüglicher Weise gelost hat. Jedermann, der dieses Büchlein durchstudiert, wird sich so viel Wissen — und zwar ein in sehr sorgfältiger Weise ausgewähltes Wissen — angeeignet haben, dass er an das Studium grösserer Werke mit Erfolg herangehen kann. Weniger lobenswert hingegen ist die Darstellung einzelner Details, bei denen wir sogar eine Anzahl grober Fehler und Unrichtigkeiten konstatierten. Es ist dies umso bedauernswerter, als wir als besonders erwähnenswert die ausserordentlich klare Art der Darstellung hervorheben möchten, durch welche schwierige Begriffe mit wenigen Worten ihre gründliche und vollständige Erläuterung finden. Wenn

das Werkchen bei einer Neuauflage einer gründlichen und sorgfältigen Revision unterzogen wird, so wird es sicherlich das Seinige dazu beitragen, das Verständnis für die Elektrochemie und ihre Ziele und Zwecke in den weitesten Kreisen zu verbreiten.

**Blaschke, Paul, Wörterbuch der Elektrotechnik** in drei Sprachen, 3. Teil, Englisch-Deutsch-Französisch, Leipzig, Verlag von S. Hirzel 1902. Preis 5 M.

Wir haben die ersten beiden Bände dieser zeitgemässen Erscheinung auf dem Büchermarkt bereits früher besprochen und es möge genügen, auf die damals hervorgehobenen Vorzüge dieses Werkes hinzuweisen. Neues hinzuzufügen erübrigt sich und es sei nur erwähnt, dass eine grosse Anzahl von Stichproben, die wir vornahmen, zu unserer vollkommenen Zufriedenheit ausgefallen sind.

**Handbuch der Elektrochemie:** 1. Danneel, Dr. H., Privatdozent, Spezielle Elektrochemie, Lief. 1. Halle a. S. 1903, Verlag von Wilhelm Knapp. 2. Langguth, F. Bergingenieur, Elektromagnetische Aufbereitung. Preis 3,— M.

Die vorliegenden Hefte bilden Teile eines gross angelegten Werkes über das Gesamtgebiet der Elektrochemie, zu dessen Herausgabe man den Verlag nur beglückwünschen kann. Wir müssen es uns für heute versagen, auf diese beiden Hefte näher einzugehen. Da wir einerseits immer den Standpunkt vertreten haben, dass die elektromagnetische Aufbereitung mit der Elektrochemie in keinerlei Zusammenhang steht, so wäre eine Lieferung, welche sich mit diesem Gegenstande befasst, in einem Handbuch der Elektrochemie eigentlich überflüssig — eine Ansicht, die mit uns wohl die meisten Elektrochemiker teilen werden. Es sei deshalb nur in Kürze erwähnt, dass die vorliegende von Langguth bearbeitete über elektromagnetische Aufbereitung die bekannten Methoden in klarer Darstellung und kritischer Weise behandelt, so dass jedermann, der sich für diesen Gegenstand interessiert, in derselben hinreichende Belehrung finden wird.

Die von Danneel verfasste Lieferung über spezielle Elektrochemie bildet den Beginn einer gross, und, wie man jetzt schon ersehen kann, vorzüglich angelegten Monographie dar, und wir stellen, da wir unseren Lesern doch im Zusammenhang über dieselbe berichten wollen, die Besprechung bis zum vollständigen Erscheinen dieses gesamten Teiles zurück.

**Jehnke, Max, Elektrotechniker. Handbuch für Installateure elektrischer Starkstromanlagen.** Berlin 1903. Louis Markus, Verlagsbuchhandlung. Preis gebunden 6,— M.

Das Werk, welches sich hauptsächlich an den Praktiker wendet und sich durch gute Ausstattung, sowie durch die Beigabe einer grossen Anzahl von Schaltungsschematen auszeichnet, wird jedem Installateur, sowie jedem, der sonst irgendwie in die Lage kommt, elektrische Installationen ausführen zu müssen, ein guter Führer sein.

## GESCHÄFTLICHES.

**Vom Bodensee.** In Wutöschingen, Amt Waldshut, wird demnächst von Herrn Ingenieur Burr aus Württemberg, der die alte Mühle kaufte, eine Aluminiumfabrik errichtet; er errichtet zugleich eine elektrische Anlage, um die unteren Ortschaften des Wutachtales mit Licht und Kraft zu versehen.

**Eine Calcium-Carbid- und Anodenfabrik** wurde kürzlich in Lóró im Biharer Comitat in Betrieb gesetzt. Der Besitzer des neuen Werkes ist Herr Stefan Nyiry und ist dasselbe dem Carbidkartell nicht beigetreten. Die ungarische Regierung hat dem neuen Unternehmen eine 10jährige Steuerfreiheit bewilligt.

**Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co.,** Zweigniederlassung München. (Hauptniederlassung: Nürnberg.) Die bisherigen Prokuristen Karl Orth, Emil Werner, Gustav Bitter und Hermann Zimmermann, sämtlich in Nürnberg, haben Gesamtprokura je mit einem Vorstandsmitgliede oder zu zweien gemeinsam.

**Berlin.** Herr Jul. H. West, Ingenieur, teilt uns mit, dass er Hallescbestrasse 20 ein Ingenieur-Bureau für Telephonie, Telegraphie und elektrisches Signalwesen errichtet hat.

**Eine praktische Rechentafel,** deren sich jeder Ingenieur, Konstrukteur, ebenso wie jedermann, der sonst viel zu rechnen hat, gern bedienen wird, ist von Dr. R. Proells Ingenieur-Bureau herausgegeben worden. Dieselbe ist äusserst handlich, viel handlicher, als der bekannte Rechenschieber, und doch ersetzt sie einen solchen von 1,20 m Länge. Sie lässt sich bequem und ohne irgendwie aufzutragen, in der Tasche mitführen und besteht aus zwei Tafeln, die in einem dauerhaften und eleganten Futterale stecken. Die eine dieser Tafeln, die sog. Untertafel, ist aus Karton, die andere, die Obertafel, aus durchsichtigem Materiale hergestellt. Beide sind mit logarithmischer Teilung in entgegengesetztem Sinne versehen. Es ist wahrhaft frappierend, ein wie einfaches, schnelles und bequemes Rechnen diese Tafeln gestatten. Wie wir uns überzeugten, lassen sich z. B. vier- und fünfstellige Ziffern durch einfaches Aufeinanderlegen der Tafeln ohne weiteres multiplizieren, und das Resultat kann sofort abgelesen werden. Die ganze Manipulation dauert — einige Uebung vorausgesetzt, noch keine drei Sekunden. Ebenso leicht gestaltet sich das Dividieren, Radizieren u. s. w. u. s. w. Der Preis der von der Firma Heinrich Putscher, Dresden, Wittenbergstrasse 70, in den Handel gebrachten Rechentafel, welche durch eine Anzahl von Patenten in den hauptsächlichsten Kulturstaaten geschützt ist, beträgt nur M. 3.—, und wir wollen nicht verfehlen, unsere Leser auf dieselbe aufmerksam zu machen.

Die Firma **E. A. Lentz, Berlin N.,** Grosse Hamburgerstrasse 2, schickt uns ihren Katalog über Elektromotoren zu. Wir heben daraus besonders hervor einen neu konstruierten Elektromotor für Gleichstrom für Laboratoriumszwecke, sowie verschiedene kleine Elektromotoren zum Betrieb von Rühr- und Schüttelapparaten, Luftpumpen, grössere Zentrifugen mit direktem Motorantrieb und verschiedene Laboratoriumsapparate. Interessenten wird der hübsch ausgestattete Katalog gern von Seiten der Firma zugeschickt.

**Die Bremer Metallwerke, G. m. b. H., Hemelingen,** teilen uns mit, dass sich unter der Firma: Bremer Metallwerke, G. m. b. H., eine Fabrik metallurgischer und elektrochemischer Erzeugnisse begründet hat. Das Werk wird sich vornehmlich mit der Verhüttung von Erzen, der Verwertung von Weissblechabfällen, der Scheidung von Metallen und der Verarbeitung von metallischen Rückständen aller Art befassen. Die Firma wird rechtsgültig gemeinschaftlich entweder von den beiden Geschäftsführern: Herrn Dr. H. Biermann, Herrn Dr. F. Sebaldt, oder einem derselben in Verbindung mit der Unterschrift des Prokuristen, Herrn J. L. Ruyter, gezeichnet.

# PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

## Patentanmeldungen.

Kl. 21d. C. 8828. Vorrichtung zur Regelung der Geschwindigkeit von Elektromotoren. W. H. Cooley, V. St. A.

Kl. 21d. M. 22312. Anlassvorrichtung fur Induktionsmotoren; Zus. z. Anm. M. 21610. H. S. Meyer, Engl.

Kl. 21d. S. 17075. Stromabnehmerbürste aus gefalteten Metallblättchen. Otto Stebers, Dresden-A.

Kl. 40a. R. 16654. Verfahren zur Darstellung von Aluminium; Zus. z. Anm. 16214. Walter Rübel, Berlin.

Kl. 21a. A. 8869. Verfahren zum Aufspüren, Auffangen oder Stören einer funkentelegraphischen Korrespondenz. A. G. Mix & Genest, Berlin.

Kl. 21a. A. 8953. Verfahren zum Erzeugen von Signalen für Telephon- und Fernsprechanlagen. A. G. Mix & Genest, Berlin.

Kl. 21c. S. 16556. Einrichtung zur Kühlung elektrischer Widerstände. Siemens & Halske, A.-G., Berlin.

Kl. 48a. S. 14465. Verfahren zur Herstellung eines dichten und festhaftenden Zinkniederschlages durch Elektrolyse. Dr. I. Szirmay, Budapest.

Kl. 21c. T. 8264. Selbstthätige Anlassvorrichtung für Elektromotoren. J. J. Thoresen, Bygdö b. Christiania.

Kl. 12o. F. 13853. Verfahren zur Darstellung von Estertbioamiden der Phenylglycino-Karbonsäure. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 12o. F. 15783. Verfahren zur Darstellung einer Cyclogeraniolenkarbonsäure. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. Rh.

Kl. 12q. L. 16672. Verfahren zur Herstellung von Nitroderivaten aromatischer Amine aus den entsprechenden Phtalimiden. Dr. Rudolf Lesser, Berlin.

Kl. 48d. G. 16655. Verfahren zur Verzierung von Metallgegenständen durch Aetzen, Färben u. s. w. unter Benutzung einer zur Uebertragung der Muster dienenden lichtempfindlichen Schicht als Aetzgrund. Hans Götz, Nürnberg-Schweinau.

Kl. 21c. W. 19453. Vorrichtung zur Herstellung von elektrischen Stromschlüssen von beliebig regelbarer Dauer. O. A. Winkler, Ober-Loschwitz b. Dresden.

Kl. 21d. G. 16915. Verfahren, um die durch Patent 111810 geschützte Vorrichtung zum funkenlosen Umwandeln von Wechselstrom in Gleichstrom zu benutzen; Zus. z. Pat. 111810. Robert Grisson, Hamburg.

Kl. 48b. B. 32080. Vorrichtung zum Abstreifen des überflüssigen Zinks bei dem Verzinken von Draht. W. von Braucke, Ibmerterbach i. Westf.

## Erteilungen.

Kl. 40a. 138808. Verfahren zur Darstellung möglichst kohlenstofffreier Metalle, Metalloide oder deren Verbindungen auf schmelzflüssigem Wege. E. W. Hopkins, Berlin.

Kl. 40a. 138867. Verfahren zur Cyanidlaugerei von Golderzen u. dgl. Cyanid-Gesellschaft m. b. H. Berlin.

Kl. 21b. 139169. Verfahren zur Herstellung einer wirksamen Masse für Sammlerelektroden. Paul Benda, Berlin.

Kl. 21b. 139170. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden; Zus. z. 123832. Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke A.-G. vorm W. A. Boese & Co., Berlin.

Kl. 12i. 139389. Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen mittels Quecksilberkathode. J. D. Gilmour, Glasgow.

Kl. 21a. 139399. Verfahren zum Telegraphieren mit Wechselstrom als Ruhestrom. The Rowland Telegraphic Company, Baltimore.

Kl. 21d. 139284. Verfahren zum Anlassen von Wechselstrom-Gleichstromumformern oder Synchronmotoren. Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 21g. 139326. Verfahren zur Herstellung eines radioaktiven Metallüberzuges. Dr. Richard Sthamer und R. Kaseb, Hamburg.

Kl. 40a. 139293. Verfahren zur Verhütung von Muffelrückständen der Zinkreduktionsöfen. A. Savelsberg, Ramsbeck i. W.

Kl. 47h. 139341. Sicherheitsauslösevorrichtung. Edmund Herbahn, Barmen.

Kl. 48a. 139372. Verfahren zur Verhütung des Reissens und Abrollens galvanoplastischer Niederschläge. Dr. G. Langbein & Co., Leipzig-Sellerhausen.

Kl. 48a. 139447. Verfahren, galvanische Metallniederschläge auf Celluloidgegenständen fester haften zu machen. A. Neubauer, R. Grotte und F. Kalous, Tuchau.

## Gebrauchsmuster.

Kl. 21f. 188574. Kohlehalter für elektrische Projektionslampen mit am Lampenarm angelenkter, die Kohle festhaltender Feder. Paul Essig, Berlin, Charlottenstrasse 50.

Kl. 21f. 188600. Besonders isolierte, auf gemeinsamer Unterlage befestigte metallische Elektrodenführung bei Bogenlampen mit nach unten gerichteten Elektroden. Deutsche Gesellschaft für Bremerlicht m. b. H., Neheim.

Kl. 21f. 188601. Drehstange zur Uebertragung der Bewegung bei drehbar gelagerten, nach unten gerichteten Elektroden von Bogenlampen. Deutsche Gesellschaft für Bremerlicht m. b. H., Neheim.

Kl. 21f. 188602. Mit Ansätzen versehene Kohlenführungen bei Bogenlampen mit nach unten gerichteten, gleichmässig nachgeschobenen Elektroden. Deutsche Gesellschaft für Bremerlicht m. b. H., Neheim.

Kl. 21f. 188676. Elektrische Bogenlampe mit nach unten gerichteten Kohlen und über dem Lichtbogen angeordnetem Teller mit einer die Wärme schlecht leitenden Bekleidung. K. Weinert, Berlin, Muskauerstrasse 32.

Kl. 21f. 188758. Bogenlampe für Projektionszwecke, mit Handeinstellvorrichtung und Reguliervorrichtung für Wechselstrom und Gleichstrom. C. Leybolds Nachfolger, Cöln a. Rh.

Kl. 21f. 188819. Bogenlampe mit parallel oder geneigt stehenden, die Brennenden nach unten gerichteten Elektroden mit Sparer und unterhalb des Flammenbogens liegenden Magnetpolen. Körting & Mathiesen, Akt.-Ges., Leutzsch-Leipzig.

Kl. 78c. 188652. Tragbare Zündbatterie für Minenzündung mit über einander geschichteten Trockenelementen, deren Pole sämtlich nach einer Seitenwand des Apparates gerichtet sind. Wilhelm Denker, Gummersbach.

Kl. 78e. 188759. Elektrischer Glüh- oder Funkenzünder, bei welchem die Drahtenden durch einen Pflock aus nichtleitendem Eisen-Zement festgelegt sind. Oskar Fiedler, Kotzenau.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

# Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.



**IX. Jahrgang. Heft 12. März 1903.**



## DER NUTZEFFEKT ELEKTRISCHER ÖFEN.

Von *Joseph W. Richards.*

Ein elektrischer Ofen ist ein zur Hervorrufung einer chemischen Veränderung einer Substanz bestimmter Ofen, bei dem die zur Wirkung gelangende Wärme durch Umwandlung von elektrischer Energie geliefert wird. Da die Veränderung der zu bearbeitenden Substanz und die an ihr erzielte Wirkung auf Rechnung der erzeugten Wärme kommen, ist die Leistungsfähigkeit des Ofens oder sein Fassungsvermögen, gemessen durch die Menge des bearbeiteten Materials und des erhaltenen Produktes, mehr oder weniger der im Ofen entwickelten Wärmeenergie proportional. Ich sage »mehr oder weniger proportional«, denn die zur Erzeugung der betreffenden Veränderung in einem gegebenen Materialquantum nötige Wärme kann zwar eine völlig bestimmte Grösse sein; dabei bleibt doch der im Ofen entwickelte Wärmebetrag, der wirklich bei Erzeugung der Veränderung absorbiert oder angewandt wird, veränderlich und beträgt stets weniger als 100 Prozent, sehr oft aber ganz bedeutend weniger. Der derartig zur Erzeugung der nützlichen physikalischen oder physikalischen und chemischen Veränderung der Beschickung verwandte Betrag an Wärmeenergie des elektrischen Stromes ist das, was ich den Nutzeffekt des Ofens nenne.

Die nutzbar verwandte Wärme enthält nur den einen von zwei verschiedenen Faktoren oder auch beide zugleich. Der erste Faktor ist die zur Erwärmung der Beschickung auf die Temperatur des Ofens erforderliche Wärmemenge. Hier handelt es sich um eine physikalische Veränderung, die man bestimmt, indem man die Bestände der Beschickung, ihre spezifischen Wärmen im festen und auch im flüssigen Zustande und ihre latenten Schmelzwärmen, wenn sie geschmolzen werden, sowie auch die Temperaturen, auf die man sie erhitzt, in gebührende Rechnung setzt. Auf diese Weise erhalten wir die Wärmemenge, die erforderlich ist, um sie und also die ganze Beschickung auf die Arbeitstemperatur des Ofens zu bringen. Diejenigen von meinen Freunden, die mathematische Ausdrücke lieben, können diesen Satz mit Leichtigkeit in die Gestalt einer einfachen Formel kleiden, doch auch so, wie ich ihn eben ausgedrückt habe, ist er leicht verständlich. Bei manchen Arbeiten im elektrischen Ofen ist dies das einzige angestrebte Resultat und ist das Verhältnis dieser Wärmemenge zu der bei der Umwandlung des elektrischen Stromes in Wärmeenergie erzeugten der Nutzeffekt oder Wirkungsgrad des Verfahrens. Der zweite Faktor, der in vielen und eigentlich den meisten Fällen auftritt, ist die bei chemischen Reaktionen zwischen den Bestandteilen des Einsatzes absorbierte Wärmemenge, wenn sie auf den Reaktionspunkt, der zugleich die Temperatur des Ofens ist, erwärmt sind.

Hier stehen wir vor einer thermochemischen Frage. Der physikalische Zustand, der eine chemische Reaktion bedingt, ist gewöhnlich Fluidität, im Verein mit der den gasförmigen Reaktionsprodukten gewährten Möglichkeit, bald nach ihrer Bildung aus der Reaktionssphäre zu entweichen. Dies ist eine Bedingung, die der der Unlöslichkeit etwaiger Produkte in einer Lösung analog ist, ein Faktor, der gewöhnlich die chemische Reaktion innerhalb der Lösung erst bedingt, indem bald nach dem Entstehen die letzte Spur des neuen Produktes aus der Reaktionssphäre entfernt wird und daher dessen Bildung sich fortsetzen kann, wenn nur die geringste Tendenz zu seiner Erzeugung vorhanden ist. Die in dieser Weise in der Beschickung des elektrischen Ofens zustande gebrachten Reaktionen sind gewöhnlich solche, die Wärme absorbieren; die absorbierte Wärme muss durch den Ofen geliefert, d. h. der Stromenergie entnommen werden. Dieser Betrag muss dann der zur Erwärmung der Beschickung auf Reaktionstemperatur erforderlichen Wärme zugefügt werden; die Summe stellt die nutzbar verwandte Wärme dar, und ihr Verhältnis zu der gesamten Stromenergie ist das, was ich mit Nutzeffekt des Ofens bezeichnen möchte.

Der so erzielbare Nutzeffekt hängt von vielen Faktoren ab, die ich zum Teil anführe: Grösse des Ofens, Reaktionstemperatur, Schutz gegen Strahlung, Einrichtung der Stromklemmen, Art des Beschickens und Anstechens, Einrichtung im allgemeinen. Hiervon ist nun für die industrielle Praxis bei weitem am wichtigsten die Grösse des Ofens. Grosse Körper kühlen sich weit langsamer ab als kleine, und zwar deswegen, weil ihre Strahlungsfläche, durch die sie die Wärme verlieren, verhältnismässig so bedeutend kleiner ist. Ein aufgehängter Würfel aus irgend welcher Substanz von einem Meter Kante hat ein Volumen von einem Kubikmeter gegen sechs Quadratmeter strahlender Fläche; wenn seine Kante einen Decimeter beträgt, so besitzt er ein Volumen von einem Liter gegen eine sechs Quadratdecimeter messende Strahlungsfläche. Das heisst, er hat bei einem Tausendstel des Volumens ein Hundertstel der strahlenden Oberfläche. Wenn man dies anders ausdrücken will, so hat der grössere Würfel nur ein Zehntel der Strahlungsfläche des kleineren pro Einheit des Volumens oder Inhalts. Hieraus folgt, dass, wenn beide Würfel auf dieselbe Temperatur erwärmt sind, der grössere in einem gegebenen Zeitintervall pro Einheit des Rauminhalts nur den zehnten Teil soviel Wärme verliert, wie der kleinere. Wenn man daher mit einem Ofen bei gegebener fester Temperatur arbeiten will, so vermindert man die Verluste durch Ausstrahlung ganz beträchtlich, wenn man die Grösse des Ofens und den Massstab, nach dem man arbeitet, erhöht. Die Kapazität oder der Inhalt des Ofens nimmt etwa proportional dem Kubus der linearen Dimensionen zu; die strahlende Fläche, die den Wärmeverlust bedingt, nimmt dem Quadrat der linearen Dimensionen proportional zu; deswegen nimmt die relative Grösse der strahlenden Fläche pro Volumeinheit annähernd in demselben Verhältnis ab, in dem die Lineardimensionen zunehmen. Wenn man einen kreisförmigen Ofen von doppeltem Durchmesser und doppelter Höhe baut, so erhöht man sein kubisches Fassungsvermögen auf das Achtfache und seine Strahlungsfläche auf das Vierfache, und wenn man die achtfache Stromenergie benutzt, so hat man mit dem grösseren Ofen im Verhältnis nur etwa den halben Verlust durch Ausstrahlung. Diese Erwägung würde schon allein die Wahrscheinlichkeit nahe legen, dass, wenn ein elektrischer Ofen zu 100 Pferdekräften mit einem Nutzeffekt von 50 Prozent arbeitete, wobei die anderen 50 Prozent durch Ausstrahlung und Leitung verloren gehen, ein Ofen zu 800 Pferdekräften nach demselben System, der bei derselben Temperatur denselben Prozess ausführte, nur 25 Prozent verlieren und einen Nutzeffekt geben, würde, der annähernd 75 Prozent betrüge. Es ist denn auch ganz begreiflich, dass an der Grenze der Uebergang von einem Ofen, der einen bestimmten Prozess in kleinstem Maassstabe ausführt, zu einem anderen, der denselben in grösstmöglichem Massstabe bewirkt, eine Verwandlung des Nutzeffektes von 10 Prozent (und 90 Prozent Verlust) in einen solchen von 90 Prozent zur Folge haben dürfte, bei dem die Verluste also nur 10 Prozent betrügen. Mit der Vergrösserung des Massstabes, wo dies möglich ist, geht auch im allgemeinen grössere Gleichförmigkeit des Betriebes, bessere Regulierung der Temperatur und Kontrollierbarkeit des Prozesses Hand in Hand, so dass die meisten Wünsche industriellen Erfolges auf Vergrösserung der Oefen hinweisen, die man bis zu den weitesten Grenzen treiben sollte, die mechanische und physikalische Umstände gestatten.

Borchers hat die elektrischen Oefen in Widerstandsöfen und Bogenöfen eingeteilt, wobei erstere wieder in solche zerfallen, bei denen das zu erhitzende Material

durch seinen eigenen Widerstand erhitzt wird, und in solche, bei denen ein nahe befindlicher Leiter durch seinen Widerstand heizend wirkt; bei letztgenannter Klasse unterscheidet man wieder die Oefen, bei denen die Beschickung direkt in den Bogen eingebracht wird, von denen, bei denen die Strahlung des Bogens die Heizwirkung übernimmt. Für den Zweck unsrer Nutzeffektsberechnungen wollen wir jedoch die verschiedenen Prozesse je nach der Natur der in der Beschickung hervorgerufenen Veränderung einteilen und deswegen erstens einmal solche Prozesse unterscheiden, bei denen die Beschickung nur eine physikalische Veränderung erleidet, und zweitens solche, bei denen es sich sowohl um physikalische, als auch um chemische Veränderungen handelt. Die erste Klasse würde dann diejenigen enthalten, bei denen die Beschickung einfach erhitzt wird, ohne dass es zum Schmelzen kommt, und ebenso auch diejenigen, bei denen der Rohstoff geschmolzen wird; die zweite würde diejenigen in sich begreifen, bei denen chemische Veränderung ohne Schmelzen der Beschickung vor sich geht, und auf der anderen Seite auch solche, bei denen zugleich ein Schmelzen stattfindet. Als typische Beispiele für diese vier Klassen möchten wir in derselben Reihenfolge erwähnen: das Graphitieren von Kohle, das Schmelzen von Thonerde, die Erzeugung von Carborundum und die Darstellung von Bariumoxyd.

Siemens versuchte, das elektrische Schmelzen von Stahl mit Hilfe des Lichtbogens industriell durchzuführen. Nach seinen Angaben wurden bei dem experimentellen Massstabe, den er benutzte, 50 Prozent der Wärmeenergie des Stromes verwertet. Da es sich dabei aber um einen kleinen Massstab handelt und nur zwei Pferdekräfte verwandt werden, hätte sicherlich durch Arbeit in grösserem Massstabe auch ein grösserer Wirkungsgrad erzielt werden können. Derartige Prozesse scheinen jedoch, wie wir später sehen werden, einen grösseren Nutzeffekt zu geben, als diejenigen, bei denen chemische Veränderungen mitspielen.

### Einfaches Erhitzen ohne Schmelzen.

Als Beispiel hierfür wollen wir die Umwandlung der Anthracitkohle in Graphit im Acheson'schen Ofen wählen. Allerdings finden während dieser Umwandlung wahrscheinlich einige chemische Veränderungen statt, wie die allmähliche Bildung und Zersetzung von Karbiden; dieselben sind jedoch zu vernachlässigen, weil die positiven und negativen Wärmemengen einander ausgleichen; die Umwandlung der amorphen Kohle in Graphit ist eine Wärme entwickelnde Reaktion und muss deswegen als den Strom wirklich unterstützend betrachtet werden, was sich praktisch in der Verminderung unsrer Zahlen für den berechneten Nutzeffekt ausdrückt.

Die Daten sind folgende: 1000 Pferdekräfte verwandeln in zwanzig Stunden 12000 Pfund Anthrazit in 10000 Pfund Graphit, Angenommene Temperatur des Ofens: 3300° C., spezifische Wärme der Kohle bei dieser Temperatur 0,5; Umwandlungswärme 236,5 Kalorien pro Pfund (am.) als Einheit gebildeten Graphits.

(N. B. Der Bequemlichkeit wegen wollen wir Pfund-Kalorien [pro 1° C.] benutzen, da wir so alle für die Berechnung unsres Nutzeffekts nötigen Zahlen ohne Umrechnung der in amerikanischem Mass gegebenen Daten direkt erhalten.)

Wärme-Aequivalent des Stromes: 20000 Kal. pro Minute = 24000000 Kal. pro zwanzig Stunden.

Zur Erwärmung der Beschickung benutzte Wärme:

$$12000 \times 0,5 \times 3300 = 19800000 \text{ Kal.} = 82,5 \text{ Prozent.}$$

Wärme, die bei der Umwandlung in Graphit gewonnen wird:

$$10000 \times 236,5 = 2365000 \text{ Kal.},$$

oder ein numerisch 10 Prozent der vom Strom gelieferten Wärmemenge ausmachender Betrag.

Durch Strahlung und Leitung verlorene Wärme: 100 — 82,5 = 17,5 Prozent der Heizkraft des Stromes.

Nutzeffekt: Der wirklich verfügbare Betrag an Wärme war gleich 100 + 10 = 110 Prozent der Heizkraft des Stromes, Hiervon wurden 82,5 Prozent ausgerüstet, was einem Nutzeffekt von $\frac{82,5}{110} = \mathbf{75}$ Prozent entspricht.

Beim Acheson'schen Prozess des Graphitierens von Elektroden, der darin besteht, dass man diese kreuzweise in ein widerstandsfähiges Material einbettet, wird ein bedeutend kleinerer Betrag an Energie zur Graphitierung der betr. Gegenstände verwandt, weil die Widerstandssubstanz gleichfalls auf die Graphitierungstemperatur zu erwärmen ist. In diesem Falle ist die wirklich an die zu graphitierenden Kohlen gelieferte Wärme annähernd die Hälfte der gesamten von der Beschickung absorbierten Wärme und nur 38 Prozent der gesamten zur Verfügung stehenden Wärme.

Daten: 1000 Pferdekräfte graphitieren 7000 Pfund Elektroden, die in 7000 Pfund

Kohlenkörnern und Verkleidung eingebettet sind.

Stromenergie: 28800000 Pfund Kalorien.

Elektrodenwärme:

7000 × 0,5 × 3300 = 11550000 Kolorien.

Umwandlungswärme:

7000 × 236,5 = 1655500 Kalorien.

Gesamte verfügbare Wärme: 30455000 Kalorien.

Netto-Nutzeffekt des Prozesses $\frac{11550000}{30455000}$ = **38** Prozent, die nutzbar angewandt sind.

### Einfache Erwärmung zugleich mit Schmelzen.

Der Jacobs'sche Prozess des Schmelzens von kalziniertem Bauxit kann zur Veranschaulichung dienen. Derselbe besteht einfach darin, dass in einem zylindrischen Gefäss mit dem Lichtbogen die Schmelzung vorgenommen wird.

Stromenergie: 215 Pferdekräfte während 14 Stunden = 3612000 Pfund-Kalorien.

Beschickungswärme: Die Wärme, die flüssige Thonerde absorbiert, ist experimentell nicht bestimmt worden. Wenn man die Wärme der flüssigen Schlacken und die Temperatur des Ofens in Rechnung zieht, so lässt sich ein wahrscheinlicher Wert von 880 Pfund-Kalorien pro Pfund flüssige Thonerde finden. Nach dieser Annahme wäre der Wärmeinhalt von 3000 Pfund der Beschickung 2640000 Kalorien = **74** Prozent der gesamten verfügbaren Energie.

### Erwärmung und chemische Veränderung ohne Schmelzen.

Die Fabrikation von Karborundum liefert ein gutes Beispiel. Eine Mischung von Kohle, Kieselerdensand und Salz wird durch die Glut eines leitenden Kohlenkernes erhitzt, bis das Salz sich verflüchtigt und die meisten metallischen Verunreinigungen als Chloride mitgenommen hat; die Kieselerde wird reduziert und verbindet sich mit dem vorhandenen Ueberschuss an Kohlenstoff zu Siliciumkarbid. Der Ofen ist 20 Fuss lang, und 1000 Pferdekräfte Strom gingen sechsunddreissig Stunden lang hindurch.

Beschickung.

| | | |
|---|---|---|
| 1000 | Pfund | Kohle als Heizkerne. |
| 7200 | „ | „ „ Beschickung. |
| 12000 | „ | Kieselerde als Beschickung. |
| 3000 | „ | Salz „ „ |
| 7000 | „ | gebildetes Silicium-Karbid. |

Annahmen: Ofentemperatur 3000° C.; spezifische Wärme des Kohlenstoffs 0,5; der Kieselerde 0,25; des Salzes 0,2. Bildungswärme der Kieselerde = 200000 Kalorien (pro 60 Pfund), von Kohlensäure = 29000 Kalorien (pro 28 Pfund), während die von Siliciumkarbid einen kleinen, aber positiven Wert hat, den man als gleich 2000 Kalorien (pro 40 Pfund) annehmen kann. Ferner nehmen wir an, dass nur der wirklich reduzierte Teil der Beschickung auf die volle Temperatur des Ofens erwärmt wird; die in das unreduzierte Rohmaterial, die Füllmasse, gehende Wärme wird nicht im Nutzeffekt mit einbegriffen. Angenommene Reaktion:

$$3C + SiO_2 = CSi + 2CO.$$

Wärmeenergie des Stromes: 1000 Pferdekräfte während 36 Stunden = 45620000 Pfund Kalorien.

Bei Erwärmung des reduzierten oder verflüchtigten Teiles der Beschickung absorbierte Wärme: 7300 Pfund Kohle = 7300 × 0,5 × 3000 = 10950000 Kalorien; 10500 Pfund Kieselerde = 10500 × 0,25 × 3000 = 7875000 Pfund Kalorien; beim Verflüchten des Salzes 3000 × 50 = 150000 Kalorien. Zusammen 18975000 Kalorien = 42 Prozent der Stromenergie.

Wärme absorbiert bei chemischen Reaktionen: die Wärme, die nötig ist, um ein Molekulargewicht Kieselerde zu spalten, beträgt 200000 Kalorien; die Bildung von einem Molekulargewicht Siliciumkarbid und zwei Molekulargewichten Kohlensäure liefert uns 60000 Kalorien; bleibt ein Fehlbetrag von 140000 Kalorien pro Molekulargewicht des gebildeten Karbids oder 3500 Kalorien pro Pfund Karbid, oder endlich 24500000 Kalorien für die gesamten 7000 Pfund Karbid = 5,35 Prozent der gesamten Stromwärme. Dieser Wert ist zu hoch, und zwar haben wir die Bildungswärmen bei gewöhnlicher Temperatur benutzt, während die Reaktion bei hoher Temperatur mit Asorption von weniger Wärme stattfindet. Wieviel Wärme absorbiert wird, kann durch folgende Erwägungen bestimmt werden: Der berechnete Betrag ist die theoretische Absorption bei gewöhnlicher Temperatur. 42 Prozent der Stromenergie sind erforderlich, um die Beschickung auf die Reaktionstemperatur zu erwärmen, und doch enthalten die Reaktionsprodukte Siliciumkarbid und Kohlensäure, einen weit geringeren Wärmebetrag als wahrnehmbare Wärme; die Differenz zwischen der zur Erwärmung der Beschickung auf Reaktionstemperatur erforderlichen und der wahrnehmbaren Wärme der Reaktionsprodukte bei derselben Temperatur stellt die Grösse dar, um welche die bei der Reaktion absorbierte Wärme abgenommen hat, ent-

sprechend der höheren Temperatur, bei der dieselbe stattfindet. Nun ist der Wärmeinhalt der 7000 Pfund Siliciumkarbid etwa $7000 \times 0,3 \times 3000 = 6\,300\,000$ Kalorien, derjenige, der 9800 Pfund Kohlensäure 2 200 000 Kalorien, was für die Produkte einen Gesamtbetrag von 8 500 000 Kalorien liefert. Da 18 975 000 Kalorien erforderlich waren, um die Beschickung zu erwärmen, ist die Differenz von 10 475 000 Kalorien verschwunden und zur Förderung der chemischen Reaktion verwandt worden. Die chemische Reaktion hat daher von aussen $24\,500\,000 - 10\,475\,000 = 14\,025\,000$ Kalorien $= 34,5$ Prozent von der Stromenergie absorbiert.

Nutzeffekt: Erwärmung der Beschickung, 42 Prozent $+$ 34,5 Prozent, die bei der chemischen Reaktion absorbiert werden $=$ **76,5** Prozent Nettowert des Nutzeffekts.

### Erhitzen mit gleichzeitigem Schmelzen und chemischer Reaktion.

Für diese Art Prozesse im elektrischen Ofen giebt es zahlreiche Beispiele, bei denen es sich besonders um Reduktionen zu Metall oder zu anderen Metallverbindungen handelt. Das Verfahren der »United Barium Co.« bietet ein gutes Beispiel: hier wird Bariumsulfat mit einer kleinen Kohlenmenge gemischt und die Beschickung zu einer Mischung von Bariumsulfid und -Oxyd reduziert. Die Berechnung wird jedoch dadurch verwickelt, dass die chemische Reaktion bei der Ofentemperatur ganz bedeutend weniger Wärme absorbiert, als man für gewöhnliche Temperatur berechnet, wie man daraus ersieht, dass der ohne Berücksichtigung dieses Umstandes berechnete Nutzeffekt über 100 Prozent ausmacht. Die spezifische Wärme des Produkts ist unbekannt, ebenso wie seine veränderliche Zusammensetzung, so dass es unmöglich ist, die verlangte Korrektion anzubringen.

Die Darstellung von Calciumkarbid bietet einige interessante Daten und kann zur Veranschaulichung dieser Art von Prozessen verwandt werden. Wenn wir eine Produktion von 4 Tonnen pro 1000 Pferdekräfte täglich oder 250 Pferdekraft-Tagen pro Tonne und eine Temperatur von 2750° C. annehmen und die Bildungswärmen bei gewöhnlicher Temperatur benutzen, erhalten wir:

Wärmeenergie des Stromes: 250 Pferdekräfte pro Tag $= 7\,200\,000$ Pfund Kalorien.

Bei Erwärmung der Beschickung absorbiert: 2000 Pfund Kalk $= 2000 \times 0,25 \times 2750 = 1\,375\,000$ Kalorien; 1500 Pfund Koaks $= 1500 \times 0,5 \times 2750 = 2\,062\,500$. Summa 3 437 500 Kalorien.

Bei der chemischen Reaktion absorbiert: Bei der Bildung von 64 Teilen Karbid stellt sich die Wärmeberechnung folgendermassen:

| | |
|---|---|
| Zersetzung von 56 Teilen Kalk | 130 500 Kal. |
| Bildung von 64 Teilen Karbid | 7 250 » |
| Absorbierte Wärme . . . | 137 750 Kal. |
| Bildung von 28 Teilen Kohlensäure . . . . . . . . | 29 400 » |
| Nettowert d. Wärmeabsorption | 108 350 Kal. |
| Absorbiert pro Einheit Karbid | 1 690 » |
| Absorbiert pro Tonne Karbid | 3 380 000 » |

Diese Zahl ist vielleicht zu hoch, ebenso wie die für die Bildung von Karborundum berechnete; wir besitzen jedoch nicht die für weitere Korrektionen erforderlichen Daten. Die Gesamtsumme der zur Erwärmung der Beschickung nötigen und bei chemischen Reaktionen absorbierten Wärmemengen beträgt 6 817 500 Kalorien oder fast 95 Prozent, was sicherlich zu hoch ist. Die Annahme eines wahrscheinlichen Wertes für die spezifische Wärme des Karbids würde diese Zahlen ganz bedeutend verändern; die bei der Reaktion absorbierte Wärme würde dann nur 14 Prozent des gesamten Heizeffekts ausmachen und bei Addition zu den zum Vorwärmen der Beschickung erforderlichen 48 Prozent einen Netto-Nutzeffekt von 62 Prozent ergeben.

Die mangelnde Kenntnis der spezifischen Wärmen dieser Produkte des elektrischen Ofens bei hoher Temperatur bedeutet eine entschiedene Lücke. Wenn dieselben bekannt sind, können unsere Rechnungen mit weit grösserer Genauigkeit ausgeführt werden.

Das Nettoergebnis scheint jedoch auf einen industriellen Nutzeffekt von 60 bis 75 Prozent hinzuweisen, wenn man meiner Angabe gemäss mit Oefen zu 200 bis 1000 Pferdekräften rechnet. Der Wert einer derartigen angenäherten Zahl ist der, dass ein jeder bei der Einrichtung des elektrischen Ofens für einen bestimmten Prozess im Stande sein muss, die zu erwartende angenäherte Produktion zu berechnen oder, wenn er eine bestimmte Produktion erzielen will, einen Anhalt hat zur Bestimmung der angenäherten Grösse und Kapazität der notwendigen Oefen.

Ich habe diejenigen Fälle unberücksichtigt gelassen, in denen Elektrolyse stattfindet bei Verwendung von geschmolzenen Elektrolyten, weil dort die Produktion der benutzten Stromintensität und nicht der gesamten Stromenergie proportional ist und man nur mit Gleichstrom arbeiten kann. Es handelt

sich dabei um im wesentlichen rein elektrolytische Prozesse, bei denen der Heizeffekt des Stromes unvermeidbar und nur ein Nebenumstand bei dem eigentlichen Prozess der Elektrolyse ist; derartige Prozesse müssen daher von dem, was man unter den Prozessen des elektrischen Ofens versteht, ausgeschlossen werden, wenn die Bezeichnung ihre Individualität behalten und eine wohl definierte Klasse bezeichnen soll.

Die Betrachtungen, welche derartige elektrolytische Prozesse mit geschmolzenen Salzen betreffen, können in ähnlicher Weise durchgeführt werden, wie obige Rechnungen, wenn man die bei der elektrolytischen Zersetzung und sekundären Reaktionen absorbierte Energie als latent gewordene und nutzbar gemachte Arbeit in Rechnung zieht. Ich habe als Beispiel die Elektrolyse des geschmolzenen Natriumchlorids nach dem Acker'schen Verfahren in folgender Weise durchgerechnet:

8200 Amp. werden durch ein Gefäss geschickt, worin 36,5 Pfund Natriumchlorid pro Stunde elektrolysiert werden. Der Potentialabfall beträgt 6,5 Volt, wovon 3,5 zur elektrolytischen Zersetzung verwandt werden. Wir können daher sofort sagen, dass $\frac{3,5}{6,5} = 54$ Prozent der Stromenergie nutzbar zur Zersetzung des Elektrolyten angewendet werden. Ausserdem müssen 36,5 Pfund Salz pro Stunde geschmolzen werden. Die gesamte Stromenergie, 8200 Amp. auf 6,5 Volt Potentialfall, ist gleich 85300 Pfund · Kalorien pro Stunde. Das Salz verlangt zum Schmelzen und zur Erwärmung auf 850° folgende Wärmebeträge:

Zur Erwärmung auf den Schmelzpunkt . . . . . . . . . . 775°,
$0,25 \times 775 = 143,5$ Kal.
Latente Schmelzwärme . . . = 40,0 »
Zur Erwärmung auf 850°
$0,3 \times (850-775)$ . . . = 22,5 »
Gesamtbetrag pro Pfund Salz = 206,0 Kal.
pro 36,5 Pfund Salz . . . = 7.519 »

Diese Grosse macht daher $\frac{7519}{85,300} = 9$ Proz. von der gesamten Wärmeenergie des Stromes aus.

Nutzeffekt: Die Summe von 9 und 54 ergiebt 63 Prozent der Stromenergie, die nutzbar angewandt sind. Von der gesamten, durch den Widerstand des Elektrolyten wirklich erzeugten Wärwe werden $9 \times \frac{6,5}{3} = 19,5$ Prozent zum Schmelzen des frisch zugefügten Salzes absorbiert, während 80,5 Prozent durch Strahlung und in der hohen Temperatur der Produkte verloren gehen.

## ELEKTROLYSATOR ZUR HERSTELLUNG VON BLEISCHWAMM.

Von *Dr. D. Tommasi.*

Dieser Elektrolysator besteht aus einem rechtwinkligen Troge, welcher eine Lösung von Bleinatriumdoppelacetat enthält, mit Zusatz von gewissen Verbindungen, deren Zweck es ist, den elektrolytischen Widerstand des Bades zu vermindern und die Bildung von Bleisuperoxyd zu verhindern. In dieses Bad tauchen zwei Bleianoden; mitten zwischen beiden Anoden steht die Kathode, die durch eine Metallscheibe dargestellt wird, welche in rotierende Bewegung gesetzt werden kann. Die Scheibe taucht nicht vollständig in das Bad, sondern nur mit einem Teil ihrer Oberfläche, derart, dass jeder Teil der eingetauchten Zone der Scheibe sich abwechselnd an der Luft und in der als Elektrolyt verwandten Flüssigkeit befindet. Der aus der




Fig. 117. Elektrolyseur Tommasi.

Trogflüssigkeit herausragende Teil der Scheibe geht infolge seiner Rotationsbewegung zwischen zwei Reibevorrichtungen hindurch, welche die Form von Schabemessern haben und dem Zwecke dienen, nicht nur den Bleischwamm[1]) zu entfernen, sondern auch die Oberfläche der Scheibe zu entpolarisieren. Geeignet angebrachte Rinnen nehmen das losgelöste Metall der Scheibe auf und führen es nach einem Behälter, woselbst es gesammelt wird.

Das elektrolytische Blei zeigt das Aussehen einer schwammigen, aus einer Menge kleiner, sehr leichter und plastischer Krystalle bestehenden Masse. In diesem Zustande stellt das Blei eine vorzügliche aktive Masse für Akkumulatoren vor und zwar für alle Systeme, ganz besonders jedoch für den im vorigen Hefte besprochenen Tommasi'schen Akkumulator. Die hohe Plastizität dieses Bleis ermöglicht nämlich ein leichtes Auftragen auf die Akkumulatorelektroden, und infolge seiner äusserst feinen Verteilung ist es eine zur schnellen Umwandlung in Bleisuperoxyd unter der Einwirkung des elektrischen Stromes in ganz hervorragendem Masse geeignete Substanz.

[1]) Wenn das Blei Silber enthält, so setzt sich dieses im Bade unlösliche Metall am Boden des Troges in einem zu seiner Aufnahme bestimmten durchlöcherten Behälter nieder.

## PUMPEN UND SONSTIGE HÜLFSAPPARATE FÜR ELEKTROLYTISCHE ANLAGEN.

Von *D. H. Browne.*

Die erfolgreiche Leitung eines jeden elektrochemischen Prozesses hängt nicht nur von der Sorgfalt ab, mit der die elektrotechnische Seite der Aufgabe behandelt wird, sondern in hohem Grade auch von den einschlägigen mechanisch-technischen Fragen und den Mitteln, die vorgesehen sind, um die Lösungen nach den elektrolytischen Bädern zu fördern und die Produkte derselben zu behandeln.

In der Hoffnung, dass eine Aufführung gewisser von mir selbst begangener Missgriffe andere von denselben Irrwegen wird abbringen können, habe ich hier ein Bild von unseren Versuchen über Pumpen, Heizapparate und andere mechanisehe Fragen geben wollen.

Am allerschwierigsten zu behandeln ist wohl eine warme konzentrierte Lösung von Kupfer- und Nickelchlorid. Wenn die besonderen Vorteile einer derartigen Flüssigkeit durch Zufügung von etwas freiem Chlor, ein wenig Salzsäure und einem gehörigen Posten Beimengungen, wie Sand, Graphit, Kupfersulfid, Metallteilchen, Holz- und Baumwollabfälle, noch erhöht werden, so ist die Frage der Behandlung einer solchen Lösung nicht mehr mit ungemischtem Vergnügen zu lösen. Mehrere Jahre lang hatten wir mit derartigen Lösungen zu arbeiten und nehmen daher an, dass die bei dieser Gelegenheit gemachten Erfahrungen ein gewisses allgemeines Interesse haben dürften.

Vor etwa acht Jahren machten wir die erste praktische Erfahrung in dieser Hinsicht durch einen ausländischen Gelehrten, der zur Zeit eine Methode für unmittelbare Läuterung von Kupfer und Nickel aus ihren Rohsteinen praktisch ausnutzte. Um seine Lösung geeignet zu behandeln, hatte dieser Herr eine ganze Sammlung von Pumpen, Heizvorrichtungen und Filterpressen mitgebracht, die zum Teil historisches Interesse verdienen.

Die von ihm benützte Pumpe war von der Scheidewandform und bestand aus einem kleinen senkrechten Dampfzylinder, durch dessen beide Enden eine Kolbenstange ging. Diese war oben mit einem Schwungrad und unten mit einem bronzenen Pumpenplunger verkuppelt. Dieser Plunger arbeitete in einem in einen scheibenförmigen Fuss auslaufenden Zylinder, durch den eine weiche Kupferplatte quer hindurchging. Darunter war ein anderer Zylinder angebracht, der mit Hartgummi verkleidet und mit Kugelventilen und Einlass- und Austrittröhren versehen war. Der bronzene Plunger, der in Wasser arbeitete, teilte seine Bewegung durch die Scheidewand hindurch der Lösung in dem darunter befindlichen gummiverkleideten Zylinder mit.

Als ich diesen Apparat zum ersten Mal sah, war derselbe gerade dabei, durch eine Filterpresse hindurch eine Lösung von Nickelchlorid mit Eisenhydratgehalt hindurch zu treiben; wie ich später festgestellt habe,

glückt diese Operation am besten bei einem starken Druck. Um eine Beschädigung der Scheidewand zu vermeiden, war die Maschine mit einem Sicherheitsventil versehen. Zuerst arbeitete die Pumpe recht gut; als jedoch der Druck zunahm, versagten die Kugelventile.

Eine derartige Pumpe mit Scheidewand ist ohne Zweifel dort, wo sie am Platze ist, recht nützlich. In Verbindung mit einer Filterpresse erinnerte sie mich jedoch lebhaft an die Erklärung, die einer von den alten Kirchenvätern von Ebbe und Flut gegeben hat. Derselbe behauptete, dass diese rätselhafte Bewegung des Meeres durch das abwechselnde Einsaugen und Ausspeien des Leviathans entstünde.

Um die elektrolytische Lösung zu erwärmen, benutzte derselbe Herr einen mit Porzellan verkleideten und mit einem Dampfmantel versehenen Kessel, der etwa zwei Fuss im Durchmesser fasste und von fast halbkugelförmiger Gestalt war. Eine weiss glasierte Schaufel, die durch ein konisches Räderwerk betrieben wurde, erhielt den Kesselinhalt in Bewegung und mischte den zerkleinerten Rohstein mit den einzelnen Chloriden, die seine Zersetzung bewirken

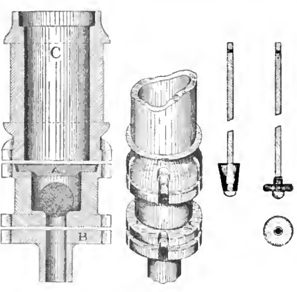



Fig. 118.

sollten. Dieser Apparat war natürlich zu schön, als dass er hätte halten können. Es vergingen denn auch nur wenige Tage, bis die schützende Glasur an einzelnen Stellen abgesprungen war, das Kupfer auf das darunter liegende Gusseisen einwirken und das Chlor das Uebrige thun konnte.

Nachdem besagter Herr in sein Heimatland zurückgekehrt war, mussten wir ohne seine Beihülfe zusehen, mit unseren Pumpen fertig zu werden. Das Erste, was wir thaten, war, dass wir dieselben vollständig verwarfen. Da wir keine beweglichen Teile haben wollten, bestellten wir ein Paar steinerne Windkästen. Dieselben wurden zum Schutze mit Stroh und Holzspänen umgeben und in eine unterhalb des Bodens angebrachte Kiste eingesetzt. Die Luft wurde durch eine etwa 1 Zentimeter im Durchmesser fassende Röhre zugeführt. Ein junger Bursche, der den Apparat zu bedienen hatte, musste den Kasten vermittelst eines biegsamen Schlauches füllen, die Zulassröhre verschliessen, Luft von der Verdichtungspumpe einlassen und so die Flüssigkeit hinaufbefördern. Dieser Apparat arbeitete zwar langsam, aber recht gut; natürlich war dies Verfahren auch nicht billig, da ein Arbeiter vollständig damit beschäftigt war. Eines schönen Tages verstopfte sich jedoch das Einlassrohr mit etwas Holzspänen und der ganze schöne Apparat ging entzwei.

Wir versuchten es nun mit einer steinernen Saugpumpe (siehe Fig. 118), auf deren Konstruktion wir alle mögliche Mühe verwandten. Dieselbe besteht aus drei Teilen: einem Zylinder *C*, einem Ventilkasten, worin eine Gummikugel durch eine Steinplatte *A* festgehalten wird, und einem Saugende *B*, über das ein Weichgummifutteral geschoben ist. Die Saugröhre kann aus Holz oder auch aus schwerem Gummischlauch sein, wenn eine biegsame Verbindung erwünscht ist. Die Kolbenscheibe dieser Pumpe, die uns ganz besonderes Kopfzerbrechen kostete, war ursprünglich aus Weichgummi, wurde aber bald durch eine solche aus Holz, und zwar am besten gemasertem Ahornholz, ersetzt; in derselben waren sechs $2^1/_2$ cm weite Oeffnungen angebracht, und darüber kam eine $^1/_2$ cm dicke Gummischeibe. Eine derartige Pumpe ist ganz ausserordentlich zweckmässig, wenn es darauf ankommt, grössere Lösungsmengen auf eine Höhe von etwa 3 Meter zu befördern.

Wenn wir auf ein höheres Niveau pumpen wollten, konnten wir hingegen nichts damit anfangen und mussten uns daher nach einem besseren Verfahren umsehen. Wir kauften nun eine Hartgummipumpe mit Dampfbetrieb, die zunächst, d. h. solange als unsere Lösungen noch rein und kalt waren, auch recht gut arbeitete, die aber zu versagen anfing, sobald dieselben eine Temperatur von auch nur 60° angenommen hatten. Dann schwoll nämlich der Zylinder dort, wo die Kompression stattfand, ganz unförmig auf. Da wir fürchten mussten, dass bei noch höherer Temperatur sich der Zylinder schliesslich in eine Kugel auflösen würde, so brachten wir eine Kühlvorrichtung an, hatten jedoch auch bei kalten Lösungen manche Mühe mit dem sonst vorzüglich arbeitenden Apparat, da durch etwaige feste Teilchen die Innenseite des Zylinders schnell abgenutzt wurde.

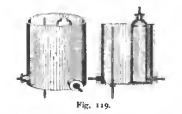


Fig. 119.

Fig. 119 stellt das Produkt unseres erfinderischen Geistes dar, das wir zur Zeit zur Wärmung der Lösungen anwandten. Die zu erhitzende Lösung wurde durch den Napf gepumpt und floss an dem Schnabel nach dem Plattierungsbade über. In dem Vorratsnapf stand das, was wir mit »Ricinusölflasche« zu bezeichnen pflegten. Diese Vorrichtung war aus Steinzeug und war mit einer Flantsche versehen, die für Verbindung mit dem Dampfe sorgte; ein Austrittsrohr

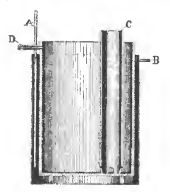



Fig. 120.

für kondensiertes Wasser war am Boden angebracht. Ein Dampfdruckmesser wurde auf einem Druck von etwa 2 Atmosph. erhalten. Dieser Wärmeapparat arbeitete zur grössten Zufriedenheit etwa drei Tage lang; dann wurde er das Opfer einer Explosion. Am folgenden Tage setzten wir daher einen kleinen, nicht unbrauchbaren Apparat zusammen, der in Fig. 120 zu sehen ist. Ein kreisförmiger Eisentrog enthält einen Steintopf von etwa 65 cm Durchmesser und ist mit Wasser gefüllt, das durch das Dampfrohr *A* kochend erhalten wird und an dem Rohr *B* überfliesst. Die Lösung wurde von der Pumpe aus nach dem Mittelrohr *C* geführt, von dessen Boden es nach oben nach dem Ausflussrohr *D* floss. Diese Heizvorrichtung ist meiner Meinung nach das Beste, was es giebt, um kleinere Mengen Lösung auf 40—50° zu erwärmen.

Zur selben Zeit etwa begannen wir uns eingehend mit der Frage der Abdampfung und Kondensierung grösserer Lösungsmengen zu beschäftigen. Nachdem wir mit einem Abdampftiegel aus Beton nur einige Monate lang befriedigende Erfahrungen gemacht hatten, konstruierten wir, um die bei dieser Vorrichtung unvermeidliche Bildung von Salzkrusten an der Oberfläche der Flüssigkeit zu verhindern, einen Abdampfapparat, bei dem eine sehr dünne Lösungsschicht einem Strome heisser Luft ständig ausgesetzt ist. Dieser Apparat ist in Fig. 121

dargestellt und besteht aus einem 4,5 Meter langen und 1,8 Meter im Durchmesser fassenden eisernen Kessel, der an seinem oberen Ende durch einen kreisförmigen Schnabel *A* und am unteren Ende durch einen flachen Schnabel *B* geschlossen ist. Dieser Kessel ist mit Ziegeln und Zement verkleidet und wird durch die peripherische Triebvorrichtung *C* in Umdrehung versetzt. Vom Ziegelofen *D* aus geht ein durch einen Oelbrenner hervorgerufener Luftstrom in den Abdampfapparat hinein und trifft dort oben auf eine unaufhörlich nach oben gezogene Flüssigkeitsschicht. Alle Krystalle, die sich ausscheiden, bleiben suspendiert und werden nach dem Trog *F* mitgeführt, wo sie sich niedersetzen, während die Lösung weiter nach dem Pumpenschacht geht. Wir regulierten den Luftstrom derart, dass die austretenden Gase mit Feuchtigkeit nahezu gesättigt waren. Wir können

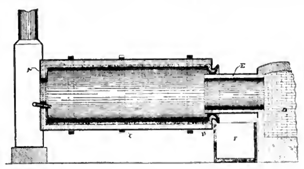


Fig. 121.

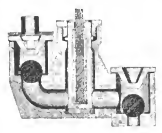


Fig. 122.

nunmehr 1000 Liter Wasser pro Stunde abdampfen bei einem Oelverbrauch von 90 Litern. Ganz offenbar würde sich der Betrieb sparsamer gestalten lassen, wenn man den Kessel viel länger und schmäler baute. Doch jedenfalls ist mit der oben beschriebenen Vorrichtung eine befriedigende Lösung des Problems gefunden.

Ueber unseren Versuchen mit Windkasten und Saugpumpen vergassen wir jedoch keineswegs unsere gute alte steinerne Druckpumpe. Durch Zufall kamen wir darauf, dass man ein zerbrochenes Druckrohr verschienen und in einen Zementguss einsetzen kann, ganz wie ein gebrochenes Bein, ohne dass es darum verworfen zu werden braucht. Im Gegenteil funktionierte die Pumpe vorzüglich, wenn sie auch ganz in Zement eingebettet war. Diesen Umstand benutzten

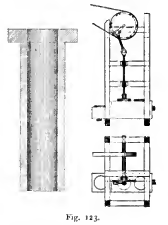


Fig. 123.

wir, um die eisernen Verbindungsstücke, mit denen solche Pumpen zusammengehalten werden, entbehrlich zu machen, und konstruierten eine aus drei Teilen bestehende Pumpe, die eigentlich einen einzigen Steinblock ausmachte.

Vor etwa einem Jahr haben wir verschiedene Pumpen von der in Fig. 122 wiedergegebenen Form anfertigen lassen. Dieselben sind aus einem Stück und daher sehr leicht in einem Betonblock zu montieren. Ein Ende ist mit einer Kugel-Reguliervorrichtung versehen, die zugleich auch als Ausflussöffnung dient. Das Austrittsrohr ist hiermit vermittelst einer flachen Flantsche und eines Hartgummikegels verbunden. Um die Reguliervorrichtung und den Kolbendeckel festzuhalten, benutzten wir eine schwere gusseiserne Platte. Diese Pumpvorrichtung ist durchaus kompakt und ausserordentlich zweckdienlich.

Als Saugpumpe benutzen wir in einigen Fällen die in Fig. 123 dargestellte von Remmey gebaute Form. Dieselbe besitzt vier senkrechte Pfosten, welche die Führungen für die Plungerstange tragen. Vermittelst der mit Einschnitten versehenen Vorderplatte kann man die Länge des Pumpenhubes regulieren, und mit Hülfe einer Rollenkuppelung kann man eine beliebige Pumpe auf der betreffenden Linie zum Stehen bringen oder in Gang setzen, ohne dass die anderen dabei beteiligt wären.

## DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1902.

Von *Dr. M. Krüger*. (Fortsetzung.)

### Hilfsapparate.

Unangreifbare Anoden sind in einer grossen Anzahl technischer Prozesse nicht zu umgehen und darum sind die Bemühungen der Erfinder unablässig darauf gerichtet, solche Elektroden von grösstmöglicher Dauer und niedrigem Herstellungspreise zu finden. Vorläufig kommen nur Platin und Kohle in Betracht. Ueber die Eignung derselben zu verschiedenen Prozessen sind eine Reihe von Untersuchungen veröffentlicht worden. So studierte F. Foerster[124]) das Verhalten von künstlichem Graphit der International Acheson Graphite Company und von Platiniridium unter den verschiedensten Bedingungen. Es zeigte sich dabei, dass der Graphit im Grossen und Ganzen die amorphe Kohle an Widerstandsfähigkeit übertrifft. Bei der Elektrolyse von Chlornatrium werden etwa 7% der Stromarbeit auf den Angriff der Anode verwendet, in schwefelsaurer Lösung verhält sich die Graphitelektrode ebenso wie eine aus amorphem Kohlenstoffe, während in alkalischer Lösung fast kein Angriff eintritt, im Gegensatz zur amorphen Kohle, welche braune alkalilösliche Oxydationsprodukte liefert. Was das Platiniridium anbelangt, so sind von Heraeus neue Folienelektroden hergestellt worden, die bei einer Gesamtoberfläche von 2 qdm nur 2 g Platiniridium (90% Pt, 10% Ir) wiegen. Dieselben erwiesen sich bei der von Foerster vorgenommenen Untersuchung als vollständig unangreifbar bei der Darstellung von Kaliumchlorat durch Elektrolyse einer neutralen mit Chromat versetzten Kaliumchloridlösung. Eingehendere Studien über solche Heraeus'sche Platinfolienelektroden machte P. Denso[125]). Aehnliche Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit von Platin- und Platiniridiumelektroden wurden von F. Bran[126]) ausgeführt.

Eine originelle röhrenförmige Elektrodenschutzvorrichtung hat A. Nettl erfunden (D.R.P. 125 882)[127]). A. Ricks hat sich eine stromleitende Verbindung zweier Elektroden mittelst eines U förmig gebogenen aus einem Stück bestehenden Stromleiters patentieren lassen (D.R.P. 116412)[128]). Um die zur Zuleitung des Stromes zu Platinelektroden dienenden Kupferdrahte vor der elektrolytischen Stromwirkung zu schützen, werden diese in eine Schutzhülle aus Glas eingebracht und mit Asphalt und Harz fest eingegossen. (D.R.P. 124404)[129]). Eine kühlbare Elektrodenfassung für die Strom-Zu- und -Ableitungen bei elektrischen Oefen hat R. Ch. Contardo (D.R.P. 124788)[130]) konstruiert. Ein Diaphragma für Säure-Alkali-Ketten, bestehend aus einem durchlöcherten Celluloidcylinder, welcher mit Pappe und mit einer Gewebeschicht umgeben ist, hat J. P. Fontaine angegeben (D.R.P. 116412)[131]).

[124]) Zts. f. E. VIII, 143.

[125]) Zts. f. E. VIII, 147.
[126]) Zts. f. E. VIII, 197.
[127]) Diese Zeitschr. IX, 112.
[128]) Diese Zeitschr. VIII, 236.
[129]) Diese Zeitschr. IX, 44.
[130]) Diese Zeitschr. IX, 91.
[131]) Diese Zeitschr. VIII, 236.

Ein neues Silbervoltameter von P. Farup[132]) benützt als Elektrolyten anstatt der gewöhnlichen Silbernitratlösung eine cyankalische Silberlösung, um das Silber in kompaktem Zustande festhaftend zu erhalten. Bei diesem Voltameter muss aber der Sauerstoff vollkommen ausgeschlossen sein, weil durch Lösung von Silber zu niedrige Werte erhalten werden würden. Einen einfachen Flüssigkeitswiderstand zum Laboratoriumsgebrauch hat R. Abegg[133]) angegeben; derselbe dient zur Reduktion hoher Spannungen bei Benutzung schwacher Ströme und besteht aus einem Rohr von U-Form, in welches ein geeigneter Elektrolyt eingefüllt werden kann.

Die Gleichrichtung von Wechselströmen besonders für elektrochemische Zwecke hält immer noch das Interesse der Erfinder rege, wie aus einer Anzahl von neuerdings erfundenen Anordnungen zu diesem Zwecke hervorgeht. A. Nodon (D. R. P. 121812)[134]) verwendet hierzu eine Lösung von phosphorsaurem Ammon und Elektroden aus Zinkaluminium und Kohle. Siemens & Halske (D. R. P. 125769)[135]) bedienen sich als Elektrolyten einer Lösung von Magnesiumbikarbonat oder Calciumbikarbonat. An Stelle solcher elektrolytischen Kondensatoren benutzt F. J. Koch[136]) eine mechanische Vorrichtung in Form eines synchron arbeitenden Unterbrechers, mit einem polarisierten Relais für starke Ströme und grosse Wechselzahlen, wie sie bei technischen Wechselströmen vorliegen.

Für den Betrieb von Induktionsapparaten werden vielfach elektrolytische Unterbrecher benützt, weil sie eine ausserordentlich grosse Unterbrechungszahl ergeben. A. Wehnelt, der Erfinder des elektrolytischen Unterbrechers, hat sich eine Verbesserung desselben patentieren lassen (D. R. P. 127978)[137]), durch welche die vom Elektrolyten benetzte Drahtfläche immer gleiche Grösse beibehält, trotzdem der Platindraht dabei verstäubt. Denselben Zweck erreicht F. Dessauer dadurch, dass er den von Glas oder Porzellan umgebenen Platinstift von einer Feder ständig gegen eine beliebig einstellbare Auflagefläche drückt (D. R. P. 128740)[138]). Zum Schutze des den Platinstift umgebenden Glasröhrchens versieht F. de Marc das letztere an seinem unteren Ende mit einem eingeschmolzenen Platinröhrchen (D. R. P. 122295)[139]). Durch eine besondere Vorrichtung kann der Platinstift weiterhin so verschoben werden, dass er sich allein in axialer Richtung, ohne Drehen, bewegt (D. R. P. 128392)[140]). In diesem Falle ist der Platinstift auch von einem Porzellanrohr umgeben. Ein neuer elektrolytischer Flüssigkeitsunterbrecher von Gebr. Ruhstrat (D. R. P. 127452)[141]) benutzt die Wirkung von an den Elektroden entstehenden Gasen auf einen Ventilkörper zur fortdauernden Schliessung und Unterbrechung des Stromes. Bei seinem neuen Unterbrecher verwendet W. A. Hofmann (D. R. P. 118663)[142]) zwei durch eine nichtleitende, nichtporöse Scheidewand getrennte Flüssigkeiten, welche die Elektroden enthalten. Die Stromleitung zwischen beiden Hälften geschieht durch einen in der Scheidewand angebrachten Metallstift, dessen wirksame Oberfläche durch einen Schieber beliebig verändert werden kann.

### Metallurgie und Galvanotechnik.

Mancherlei Neues und Interessantes ist auf elektrometallurgischem und galvanotechnischem Gebiete bekannt geworden. Besonders sind durch eine grössere Anzahl wissenschaftlicher Untersuchungen die in der Technik geübten Verfahren der Metallgewinnung aus dem grossen Dunkel gerückt worden, das sie umfängt. Eine Arbeit haben F. Haber und R. Geipert über die Elektrometallurgie des Aluminiums veröffentlicht[143]). Weitere Ausführungen über den gleichen Gegenstand machte F. Haber noch auf der 9. Hauptversammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft[143a]). Eine umfangreiche und interessante Abhandlung über die elektrochemische Entzinnung von Weissblechabfällen hat H. Mennicke veröffentlicht[144]). Ueber die Theorie der elektrolytischen Kupfergewinnungsmethoden verbreitet sich auf Grund eigener Versuche J. Egli[145]). M. Ruthenburg bespricht die neuere Entwicklung der Elektrometallurgie des Eisens und Stahls und macht wichtige Angaben über die magnetische Aufbereitung von Eisenerzen geringen Gehaltes im elektrischen Ofen, sowie über die in besonderen elektrischen Oefen ausgeführten Prozesse von Conley

[132]) Zts. f. E. VIII, 569.
[133]) Zts. f. E. VIII, 43.
[134]) Diese Zeitschr. VIII, 210.
[135]) Diese Zeitschr. IX, 112.
[136]) Elektrotechn. Zeitsch. XII, 41. Diese Zeitschr. IX, 155.
[137]) Diese Zeitschr. IX, 178.
[138]) Diese Zeitschr. IX, 180.
[139]) Diese Zeitschr. IX, 20.
[140]) Diese Zeitschr. IX, 179.
[141]) Diese Zeitschr. IX, 156.
[142]) Diese Zeitschr. VIII, 258.
[143]) Zts. f. E. VIII, 1, 26.
[143a]) Zts. f. E. VIII, 697.
[144]) Zts. f. E. VIII, 315.
[145]) Zts. anorg. Ch. 30, 18.

und von Harmet, welche die direkte Darstellung von Stahl aus Erzen betreffen[146]. Ueber die elektrolytische Gewinnung des Nickels aus Kupfernickelstein verbreitet sich Titus Ulke[147]. Wertvoll sind die Angaben, welche H. Lienau[148] über das Vorkommen und die Verarbeitung des Bauxit, dieses wichtigsten Ausgangsmaterials für die Aluminiumdarstellung und die gesamte Thonerdeindustrie macht. Ueber die verschiedenen Verfahren der elektrolytischen Fabrikation von Antimon berichtet J. Isart[149]. Von elektrometallurgischen Verfahren, welche auf der Elektrolyse wässeriger Lösungen oder auf schmelzflüssiger Elektrolyse beruhen, ist folgendes erwähnenswert. Metallisches Natrium wird neuerdings von Harryson Brothers[150] durch Elektrolyse von geschmolzenem Chilisalpeter unter Benutzung von Magnesia - Portlandcementdiaphragmen dargestellt, wobei gleichzeitig Salpetersäure aus dem an der Anode entweichenden Gemisch von $NO_2$ und O durch Absorption in Wasser erhalten wird. E. Haag will bei der elektrolytischen Gewinnung der Leichtmetalle über der im Boden des Gefässes befindlichen Kathode eine Einlage aus Glaswolle anbringen, um zu verhindern, dass die Metalle an die Oberflache der Schmelze kommen und sich dort mit dem anodischen Produkt vereinigen oder verbrennen (D. R. P. 125004)[151]. Bei dem hierzu nötigen Apparat muss das Schmelzgefäss gekühlt werden, dies bewerkstelligt E. Haag durch hochsiedendes Paraffin anstatt Wasser, um zu weitgehende Abkühlung zu vermeiden (D. R. P. 125307)[152]. — Kupfererze mit geringem Metallgehalt verarbeitet N. S. Keith[153], indem er dieselben nach dem Rosten mit verdünnter Schwefelsäure auslaugt und die Lösung mit unlöslichen Bleianoden elektrolysiert. Die an der Anode entstandene Ferrosulfat haltige Schwefelsäure wird wieder zum Auslaugen verwendet. Um aus unreinen Sulfatlösungen, welche aus Kupfererzen hergestellt wurden, reines Kupfer abzuscheiden, will C. H. Tossizza (D. R. P. 128486) mit Anoden aus Kohle und Schwefeldioxyd als Depolarisator arbeiten, wobei eine Spannung von 0,6 Volt zur Kupferfällung ausreichend sein soll. — Die Zugutemachung bisher schwer oder nicht verhüllbarer Zinkerze, zinkhaltiger Zwischen- und Abfallprodukte geschieht nach W. Borchers[154] durch Chloration in wässeriger Lösung, Herstellen der geschmolzenen Chloride und Elektrolysieren derselben in eisernen Kesseln. Bei der elektrolytischen Ausfallung des Zinks soll nach Mond ein dichter Niederschlag erhalten werden dadurch, dass man als Kathoden Cylinder verwendet, welche sich unter entsprechender Pressung aufeinander wälzen[155]. Den gleichen Zweck will Eschellmann dadurch erreichen, dass er während der Zinkfällung den Strom regelmässig auf- und abschwanken lässt (D. R. P. 124622)[156]. Die dichte Abscheidung magnetischer Metalle will F. Walloch durch die gleichzeitige Mitwirkung von Magneten erzielen (D. R. P. 124530)[157]. Die elektrolytische Verarbeitung von durch die Cyanidlaugerei erhaltenen sehr verdünnten Goldlösungen bewerkstelligt Kendall[158] in der Weise, dass er zuerst das Gold auf der grossen Oberfläche von vielen Kohlestückchen abscheidet, um es dann unter Umkehrung des Stromes und Anwendung stärkerer Cyanidlösungen auf eine geeignet präparierte Kohlenplatte überzuführen. Bei der technischen Antimongewinnungsmethode durch Elektrolyse von Sulfidlösungen verwenden Thomas und Isart Diaphragmen, um die Wiederauflösung des Antimons durch die an der Anode sonst entstehenden Polysulfide zu verhindern[159]. Einen Apparat zur Entzinnung von Weissblechabfällen haben Matthews und Davies konstruiert (Engl. Patent 21533v. 1900). Cruishank (D. R. P. 119986) führt die Wiedergewinnung von Zinn und Zink aus verzinnten und verzinkten Metallabfällen in besonderem Apparate aus. Bei seinem Verfahren der Zinngewinnung aus Weissblechschnitzeln verwendet Meyer als Elektrolyt Salzsäure bestimmter Konzentration (Americ. Pat. 660116). Weitere elektrometallurgische Verfahren siehe in Kapitel Pyroelektrochemie.

Wie schon im letzten Jahresbericht mitgeteilt, hat A. Fischer[160] eine von Pfanhauser angegebene Vorschrift für ein Kupferbad dahin abgeandert, dass er an Stelle von Mononatriumsulfit und Soda Dinatriumsulfit und etwas Mononatriumsulfit bezw. Schwefelsäure verwendete. Ebenso hat er nur das von Pfanhauser angegebene Messingbad abgeändert und dabei die Be-

146) The Electrochem. and Metallurg. 2, 12.
147) Electr. World 39, 476.
148) Diese Zeitschr. IX, 101.
149) L'Electricien, Diese Zeitschr. IX, 110.
150) Electr. World 1902. 136.
151) Diese Zeitschr. IX, 111.
152) Diese Zeitschr. IX, 112.
153) Electr. Review 40, 386.
154) Zts. angew. Ch. 1902. 637.
155) The Electrochem. and Metall. 2, 52.
156) Diese Zeitschr. IX, 69.
157) Diese Zeitschr. IX, 69.
158) Electr. World 39, 773.
159) L'Electricien 1902. 307.
160) Diese Zeitschr. VIII, 192.

obachtung gemacht, dass ein Ueberschuss von Mononatriumsulfit schlechte Messingniederschläge lieferte, im Gegensatz zum Kupferbad[161]). Gegen die Ausführungen Fischer's, soweit sie das Messingbad betreffen, wendet sich W. Pfanhauser[162]), worauf A. Fischer repliziert[163]).

Die der galvanischen Behandlung vorausgehende Entfettung der Metallgegenstände bewerkstelligt C. Pataky (D. R. P. 121674)[164]) durch Anwendung einer Lösung von Kaliumkarbonat, in welche die Metallgegenstände als Kathoden eingehängt werden. Eine zusammenfassende Abhandlung über verschiedene elektrolytische Beiz- und Entfettungsverfahren veröffentlicht F. Loppé[165]).

Bekanntlich lässt sich Aluminium nur schwierig mit Metall überziehen. Nach Martin (Engl. Pat. 11602 v. 1900) wird auf Aluminiumbarren zuerst ein dünner Kupferüberzug erzeugt, man erhitzt den Barren und walzt ihn aus, worauf man ihn mit einem dünnen Silberüberzug versieht. Darauf plattiert man mit elektrolytisch hergestellten Silberblechen in der Hitze und walzt wieder aus, wodurch vollkommen fest haftende Silberniederschläge erhalten werden. Lake (D. R. P. 125674) erzeugt durch Einbringen der Aluminiumgegenstände in geschmolzenes Kupferchlorid zuerst einen dünnen Kupferüberzug, der fest haftet und in beliebigem Bade verstärkt werden kann. — Das Verfahren von Darmstädter (D. R. P. 125404), zur Herstellung festhaftender galvanischer Niederschläge besteht darin, dass dem in Bewegung gehaltenen Elektrolyten feinpulverige unlösliche Substanzen, wie Sand, Bimstein, auch Kochsalz beigemischt werden, wodurch die Wasserstoffbläschen, welche sich an den Kathoden mit absetzen, entfernt werden, und so die Bildung von Knospen und Auswüchsen verhindert wird. Um Nichtleiter mit einem leitenden Ueberzug zu versehen, benutzt Krack (D. R. P. 122664) eine Mischung von 1,5 Teilen Butter, 1 Teil Terpentin, 0,5 Teilen Mineralöl und Bronzepulver, streicht damit die Gegenstände aus Leder, Celluloid etc. ein und bürstet sie mit Bronzepulver glänzend. Elektrolytisch erzeugte Niederschläge von Kupfer und Messing können nur dann poliert werden, wenn sie genügend dick sind. Um dies zu umgehen, schlägt Popp (D. R. P. 122072) zuerst eine dünne Kupferschicht, dann Nickel und hierauf wieder Kupfer bezw. Messing nieder. Bourdillon (D. R. P. 122545)[166]) erhält gut abhebbare galvanoplastische Niederschläge dadurch, dass er bei der Metall-Fällung zuerst kurze Zeit eine hohe Stromdichte anwendet, wodurch sich das Metall in feinpulveriger Form abscheidet und dann mit gewöhnlicher Stromdichte weiter elektrolysiert. Leicht zerstörbare Formen für galvanoplastische Arbeiten stellen Gerhards & Cie. aus brüchigen Legierungen von Metallen mit Arsen, Phosphor und Schwefel her (D. R. P. 126999)[167]). — Um die hintere Seite von Gegenständen mit einer Metallschicht von geringerer Dicke zu überziehen, bringt W. Y. Buck (D. R. P. 126053)[168]) dieselben paarweise, Rücken an Rücken, zwischen die Anoden. C. Endruweit ist die elektrolytische Herstellung sehr dünner Metallfolien zum Ueberziehen von Papier in glänzender Weise gelungen[169]). Goodwin benützt zur Metallverzierung die elektrolytische Aetzung, welche wesentlich besser arbeitet, als die anderen Methoden (Amer. Pat. 670277).

Eine grössere Anzahl von Bädern für die Ausführung der Kontaktgalvanisierung mittelst Aluminium und Magnesium hat sich die Gesellschaft Elektrometallurgie in Berlin patentieren lassen (D.R.P. 127464, 128319[170]), 128318)[170a]).

Ueber die Beurteilung verzinkter Eisenwaren, besonders mit Rücksicht auf die elektrolytische Verzinkung, verbreitet sich C. Richter[171]). Die Versuche zur Herstellung von parabolischen Metallspiegeln auf elektrolytischem Wege und besonders das Cowper-Coles'sche Verfahren beschreibt C. Rost in ausführlicher und sehr interessanter Weise[172]).

[161]) Diese Zeitschr. VIII, 247.
[162]) Diese Zeitschr. IX, 25.
[163]) Diese Zeitschr. IX, 67, 90 u. 109.
[164]) Diese Zeitschr. VIII, 210.
[165]) L'Electrochimie VII, 1902, diese Zeitschr. IX, 109.
[166]) Diese Zeitschr. IX, 20.
[167]) Diese Zeitschr. IX, 132.
[168]) Diese Zeitschr. IX, 113.
[169]) El. World and Engin. 1901. 1074, diese Zeitschr. VIII, 257.
[170]) Diese Zeitschr. IX. 156.
[170a]) Diese Zeitschr. IX, 179.
[171]) Diese Zeitschr. IX, 161.
[172]) Diese Zeitschr. VIII, 263.

(Schluss folgt.)

# REFERATE.

**Elektrolytische Gleichrichter.** Hospitalier. (L'ind. électr. 1903. 263.)

In dieser Abhandlung berichtet der Verfasser über einige Messungsresultate an elektrolytischen Gleichrichtern, System Modon. Hospitalier bezeichnet diesen Gleichrichter hierbei merkwürdigerweise als »elektrolytisches Ventil«. Er besteht aus einem hohlen, unten gelochten Eisenzylinder, der als Verschluss mit einem isolierenden Pfropfen versehen ist, und einem zweiten Zylinder, der aus einer Zinkaluminiumlegierung hergestellt ist. Als Elektrolyt dient Ammoniumphosphat. Die elektrolytischen Ventile vermögen Spannungen bis zu 140 Volt zu liefern. Dasjenige, welches Hospitalier zu seinen Untersuchungen benutzte, war zum Laden von 42 Akkumulatorenzellen bestimmt, und war für 5 Ampères bei 42 Perioden gebaut. Der Wirkungsgrad schwankte zwischen 65—95%. Die Gleichrichtung war eine durchaus vollständige, doch erwärmt sich die Flüssigkeit mit der Zeit, und es muss deshalb bei kleineren elektrolytischen Ventilen Wasser nachgefüllt oder bei grösseren durch einen kleinen Ventilator, zu dessen Betrieb der gleichgerichtete Strom verwendet werden kann, gekühlt werden. Zur Bestimmung der Leistungen benutzte der Verfasser den von ihm konstruierten Ondographen, der auch für die Beobachtung der im Apparat sich abspielenden Vorgänge und elektrischen Schwankungen benutzt wurde. Der Verfasser vergleicht die Wirkung des elektrolytischen Ventils mit der eines Kondensators und hält seine Anwendung bei Leistungen von 5—6 Kilowatt für angebracht. Sechs derartige elektrolytische Ventile erzeugen aus Dreiphasenstrom anstatt des gewöhnlichen pulsierenden Stromes einen konstanten Gleichstrom. N.—

**Das Leitvermögen von Bleiglanz und Silberglanz.** F. Streintz. (Physikalische Zeitschr. XI. l. n. Sitzungsberichte der Wiener Akademie.)

Die Untersuchungen des Verfassers erstrecken sich über die elektrische Leitfähigkeit von gepressten Pulvern, und es ergab sich hierbei das Resultat, dass die metallischen Oxyde und Sulfide nur dann als Leiter sich erweisen, wenn sie dunkelfarbig sind. Aber auch diese erfahren insofern eine Einschränkung, dass nur solche Leiter sind, welche sich ohne Anwendung eines Bindemittels in bestimmte Formen von metallischem Glanz und metallischer Härte bringen liessen. Als solche Formen werden angeführt Stäbe, Stifte und Platten. Die Zahl der guten Leiter beschränkt sich demnach auf: $PbO_2$, CoO, CuS, $Cu_2S$, $MoS_2$, $MnO_2$, PbS, HgS und $Ag_2S$.

Bei den Untersuchungen über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur zeigte der Bleiglanz ein merkwürdiges Verhalten, das den Charakter einer Schwingung hat. Bei Zimmertemperatur betrug der Widerstand desselben 150 Ohm, und er sank, je mehr die Temperatur stieg, bis zu einem Minimum von 7,1 Ohm bei 210 Grad. Wurde nun der Bleiglanz abkühlen lassen, so erreichte der Widerstand niemals mehr sein anfängliches Maximum, sondern nur ein solches von 73 Ohm, dagegen lag dann das Minimum bei einer Erwärmung auf 220° bei 5,7 Ohm. Ein stationärer Zustand wurde erst bei mehrmaliger Erwärmung (viermaliger) erreicht. Es ergaben sich 33 Ohm bei Zimmertemperatur und 2,7 Ohm bei 210°. Verfasser zieht daraus folgendes Resumé:

»Soll sich also die Beziehung des Leitvermögens zur Temperatur innerhalb gewisser Grenzen zu einer regelmässigen gestalten, dann empfiehlt es sich, die Formen aus Bleiglanz mehreremale nacheinander langsam auf jene Temperatur zu bringen, der sie ausgesetzt werden sollen.«

Diese eigenartige Erscheinung erklärt der Verfasser dadurch, dass er bei Bleiglanz ähnliche Verwandlungen annimmt, wie sie auch der Schwefel beim Erhitzen erleidet. Auch dieser wird erst durch langandauerndes Erwärmen stabil.

Der Silberglanz unterliegt sehr beträchtlichen Schwankungen der Leitfähigkeit, und er bewegt sich bei einer Temperaturdifferenz von 400° durch das ganze Gebiet derselben hindurch. Das Maximum, das bei der Temperatur der flüssigen Luft eintritt, beläuft sich hierbei auf $10^9$ Ohm, das Minimum liegt ebenfalls bei der ungefähren Temperatur von 220° und beträgt angenähert 0,1 Ohm. N.—

**Der Hargreaves-Bird-Prozess zur elektrolytischen Herstellung von Soda und Bleichpulver.** Von Edward Walker. (The Engineering and Mining Journal. 74. 816.)

Der Hargreaves-Bird-Prozess zur Darstellung von Soda und Bleichpulver durch Elektrolyse von Salz ist in Middlewich, Cheshire, England, im grossen Massstabe eingerichtet worden und hat der Electrolytic Alkali Company, Ltd., bereits befriedigende wirtschaftliche Resultate ergeben. Die hierfür massgebenden Versuche waren z. Zt. in Farnworth bei Widnes angestellt worden. Auf den bereits vorher angekauften Salzgebieten bei Middlewich wurde nun zur Ausbeutung dieses Verfahrens eine grosse Anlage errichtet.

Die Produktion begann im April 1901. Gegenwärtig sind ca. 112 Zellen im Betriebe. Wir geben unsern Lesern eine Reihe von Abbildungen dieser Anlage wieder. In kurzem seien auch Prinzipien des Verfahrens wiedergegeben.

Die Zellen haben einen Inhalt von 5 zu 10 zu 1 Fuss. Die Kathoden bestehen aus Kupferdrahtgaze von $5 \times 10$ Fuss, so dass die Gesamtoberfläche also 100 Quadratfuss beträgt. Die Anoden bestehen aus Stücken von Gaskohle, die an Rahmen zwischen den Kathoden hängen. Auf den inneren Flächen der Kathoden und in Berührung mit denselben sind $^1/_4$ Zoll dicke Diaphragmen angebracht, deren Material jedoch nicht angegeben wird. Es ist ein hartes, nicht poröses Material, das aus Silikaten, Asbest u. s. w.



Fig. 124. Inneres der nach dem Hargreaves-Prozess eingerichteten Fabrikräume.

besteht. Diese Diaphragmen sollen nicht filtrieren, sondern die Soda soll durch Osmose nach der Kathode hindurchgehen, der Durchgang von Chlor oder unzersetztem Salz jedoch verhindert werden. Von der Wirksamkeit des Diaphragmas hängt natürlich der Haupterfolg des Verfahrens ab, obwohl die Anordnung der Anoden derart ist, dass sie vom Chlor nicht angegriffen werden können, was ebenfalls ein wichtiger Faktor ist.

Wenn die Soda durch die Diaphragmen hindurchgeht, kommt sie mit Dampf und Kohlensäure in Berührung, und die sich ergebende Lösung von kohlensaurem Natron tropft aus dem Gefäss ab. Wenn keine Kohlensäure vorhanden wäre, würde die Lösung aus Aetznatron bestehen.

Das Chlor wird in Kalkzellen geleitet, wo Bleichpulver hergestellt wird. Das Salzwasser wird beständig durch die Anodenzelle gepumpt, so dass die Stärke der Lösung stets die gleiche bleibt. Jede Zelle ist imstande, in 24 Stunden 237 Pfd. Salz zu zersetzen und 395 Pfd. normales Bleichpulver, das 37 % Chlor enthält und 578 Pfd. krystallisierte Soda, zu erzeugen. Die Kapazität der Zelle beträgt 2500 Ampère; in der Praxis variiert er von 2300—2500, während die Spannung sich von 3,7 3,9 Volt ändert. Der elektrische Nutzeffekt der Zelle kommt dem theoretischen nahe.

Fig. 124 zeigt das Innere der Zellenhäuser, während Fig. 125 die Bleichkammern darstellt. Je 56 Zellen sind in 4 Reihen von je 14 angeordnet. Die Einlassöffnungen für das Salzwasser, den Dampf und die Kohlensäure, ferner der Austritt für das verbrauchte Salzwasser, das Chlor, die Sodalösung und die Leitungsdrähte sind so angeordnet, dass jede Zelle sofort für sich ohne Uebelstände



Fig. 125. Ansicht der Bleichkammern nach dem Hargreaves-Prozess.

isoliert werden kann. Die Lebensdauer jeder Zelle, die ohne Unterbrechung Tag und Nacht arbeitet, beträgt durchschnittlich 100 Tage, während welcher Zeit eine Aufsicht nicht erforderlich ist. Die Sodalösung sammelt sich aus den verschiedenen Zellen in Behältern, die an dem Ende je einer Reihe aufgestellt sind. Von da wird sie durch einen Vakuum-Evaporator geführt, wo sie genügend konzentriert und durch Abkühlung zur Erstarrung gebracht wird. Hierauf gelangt sie in flache Kühlbehälter, wo sie als fester Körper herausgenommen wird. Zur Entfernung der Feuchtigkeit wird sie in Centrifugalmaschinen gebracht, durch geeignete Maschinen zerstückelt und in Paketen zu 200 Pfd. versendet.

Die Chlorlösung wird nach Kalkkammern gepumpt. Diese Kammern sind erhöht angeordnet, so dass die direkte Verladung sofort von statten gehen kann.

Die gegenwärtige Ausbeute pro Woche beträgt 70—80 t von krystallisierter Soda und 50 bis 55 t Bleichpulver. Die ganze Produktion beschränkt sich auf diese beiden Gegenstände, da die Nachfrage hierfür eine sehr bedeutende ist.

Die Sodakrystalle sind fast rein; sie enthalten 99 %, und die Verunreinigungen bestehen hauptsächlich aus Feuchtigkeit mit sehr geringen Mengen von Natriumsulfat und Salz. Die Reinheit der durch den Ammoniakprozess hergestellten Soda beträgt 98 %; jene der nach dem Leblancprozess gewonnenen sogar nur 97 %.

Das Bleichpulver, das nach dem Hargreaves-Bird-Verfahren gewonnen wird, ist von ausgezeichneter Qualität. Es enthält über 37½ % Chlor und oft 38 und 39 %. Das Bleichpulver ist vollkommen trocken, absorbiert keine Feuchtigkeit und wird nicht teigig, da keine Chlorwasserstoffsäure im Chlor enthalten ist, um Chlorid zu erzeugen, wenn es mit dem Kalk in Berührung kommt.

Diese beiden Produkte des Verfahrens sind thatsächlich vollkommen zufriedenstellend. Während des 10½ monatlichen Betriebes ist ein Ueberschuss von 5000 £ erzielt worden, trotz der verschiedenen Kosten, die bei einem neuen Betriebe entstehen und trotzdem die ersten 56 Zellen nur etwa ¾ der Zeit in Betrieb waren.

Die Kohlensäure für die Kathodenkammern wird aus Kalkofen gewonnen, während gleichzeitig der gewonnene Kalk für die Bleichkammern verwendet wird. R.

**Neue Anwendungen des elektrischen Ofens.** (Ztschr. Elt. Wien. XX. 15. 182.)

Die letzte Versammlung der A. I. E. E. beschäftigte sich ausschliesslich mit elektrochemischen Angelegenheiten. Es wurden eine Reihe von Vorträgen gehalten, die sich mit der Theorie als auch mit neuen Anwendungsgebieten befassen. Unter den letzteren scheint uns ein Vortrag des Direktors der Ampère Electro-Chemical-Company Charles B. Jacobs der interessanteste, weshalb wir die allerwichtigsten Punkte desselben auszugsweise wiedergeben wollen.

Nach einer Uebersicht über die wichtigsten Systeme von elektrischen Oefen, dem Reflektorofen von Moissan, dem Heizofen, bei dem der Lichtbogen das umgebende Material erwärmt, und dem Widerstandsofen, bei welchem das Glühen infolge des hohen Leitungswiderstandes erfolgt, ging der Vortragende auf eine Besprechung der erreichbaren Temperaturen über, die er zu ungefähr 4000° C. angab, bei welcher Temperatur die Kohle verdampft. Die Arbeitstemperaturen liegen zwischen 2500 und 3000°.

Die interessantesten Verbindungen, die mit dem elektrischen Ofen hergestellt wurden, sind die Carbide des Siliciums, Calciums und die Silicide der alkalischen Erdmetalle. Es ist möglich, Calciumcarbid zur synthetischen Herstellung des Steinkohlentheer-Rückstandes zu verwenden und die Verbindungen der Benzolreihe zu bilden. Auf diese Weise hat die Ampère Electro-Chemical-Company eine sehr reine Quantität Anthracen hergestellt. Die Carbide der alkalischen Erdmetalle sind ungesättigte Verbindungen und daher fähig, andere Elemente aufzunehmen. Wenn eines dieser Carbide in der Gegenwart eines anderen Elementes erhitzt wird, so entsteht eine neue, gesättigte Verbindung, die das dritte Element enthält. Wird Stickstoff beispielsweise durch erhitztes Bariumcarbid geleitet, so bildet sich bei einer gewissen kritischen Temperatur Bariumcyanid, eine Reaktion, die die Ampère Company industriell betreibt.

Was die eingangs erwähnte Silicide von Ca, Ba und Si anbelangt, so wurden sie 1899 von der Ampère Company zuerst erzeugt. Diese Verbindungen werden im elektrischen Ofen erzeugt, ähnlich wie die Carbide, aber bei höheren Temperaturen. Sie besitzen eine ausgesprochene krystallinische Struktur und oxydieren langsam an der Luft. Gleich den Carbiden zersetzen sie sich im Wasser, bilden aber nicht Acetylen, sondern reinen Wasserstoff ohne jede Explosionserscheinung. Bariumsilicid arbeitet sehr kräftig und ist leicht herzustellen; Strontiumsilicid wäre zwar ebenso brauchbar, aber seine Herstelluug ist teuer und schwierig. Als Erzeuger von Wasserstoff ist Bariumsilicid gewiss eines der billigsten und wirksamsten Mittel, um Wasserstoff in kommerziellen Quantitäten herzustellen. Alle Silicide sind starke Reduktionsmittel sowohl für organische als anorganische Verbindungen. Bariumsilicid wird zur Erzeugung von Indigo verwendet und scheint anderen Reagentien gegenüber, die früher hierzu verwendet wurden, ausgesprochene Vorteile zu besitzen.

Die Ampère Company erzeugt eine Art Corundum aus amorphen Aluminiumverbindungen, wie Bauxit u. dergl. in Verbindung mit der Worton Emery Wheel Company (der bekannten Schmirgelscheibenfabrik).

Jacobs hebt hervor, dass es oft von Vorteil ist, gewisse Reaktionen in der hohen Temperatur des elektrischen Ofens vor sich gehen zu lassen und ist diese Substitution oft nur eine ökonomische Massregel.

Der Vortragende glaubt, dass die bedeutendsten industriellen Erfolge der Chemie der gasförmigen Elemente vorbehalten sind, bei-

spielsweise ist die Atmosphäre eine Quelle für Stickstoff zur Erzeugung von Dungmitteln. Schliesslich erwähnt Jacobs, dass der elektrische Ofen eine plausible Erklärung der Bildung von Petroleum, Erdgas etc. anlässt und dass die Bildung von Carbiden und Corundum gewisse geologische Phänomene dem Verständnis näher rückt. E. A.

## PATENTBESPRECHUNGEN.

**Antriebsvorrichtung für sich schnell drehende Kathoden.** — Sherard Osborn Cowper-Coles in Westminster, Engl. — D. R. P. No. 130827.

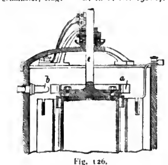


Fig. 126.

An der Kathodenwelle *c* ist ein Schaufelrad *a* befestigt, welches durch den aus Rohrstutzen *b* unter Druck austretenden Elektrolyten turbinenartig in Umdrehung versetzt wird.

**Verfahren und Vorrichtung zur Erhitzung von Arbeitsstücken im elektrolytischen Bade.** — Joseph Girlot in Jumet, Belgien. — D. R. P. No. 130947.

Das Arbeitsstück ist mittelst maschineller Vorrichtungen einer in ihrem ganzen Verlauf oder nur periodisch gleichmässigen Bewegung unterworfen, während welcher das Arbeitsstück oder nur bestimmte Teile desselben zeitweise in dem Elektrolyten, zeitweise ausserhalb desselben sich befinden. Infolge dieser Bewegung erfährt die Oberfläche eine wiederholte Abkühlung. Es wird dadurch, und dies ist der Zweck der Erfindung, die starke Erwärmung des Arbeitsstücks an seiner Oberfläche, sowie das Weichwerden derselben so lange verzögert, bis die Wärme zum Kern gleichmässig vorgedrungen ist.

**Verfahren zum galvanischen Metallisieren von Geweben, Leder u. dgl. in ihrer ganzen Dicke.** — Constantin Danilevsky, Stephan Tourchaninoff, Alexander Danilewsky und Vsevolod de Timonoff in Petersburg. — D. R. P. No. 131060.

Das Gewebe wird ausgelaugt oder gekocht in einer geeigneten sauren oder alkalischen Flüssigkeit, je nach der Natur des Gewebes und dem Charakter der aus dem Gewebe zu entfernenden Fremdkörper. Bevor das Gewebe in das elektrolytische Bad eingeführt wird, bringt man die eine Seite des Gewebes in innige Berührung mit einer leitenden Schicht, welche als negativer Pol dient. Als Anode kommt eine Metallplatte des im Bade vorhandenen Metalls zur Anwendung. Der Strom erhält eine solche Spannung und Stärke, dass das Metall sich in krystallinischer Form ausscheidet.

**Verfahren, Silbergegenständen ein holzartiges Aussehen zu geben.** — Moritz Zirner in Wien. — D. R. P. No. 131232.

Das Verfahren besteht darin, dass in die Oberfläche des Silbergegenstandes das Holzgefüge eingraviert und diese Fläche auf galvanischem Wege mit einem dünnen Ueberzuge von Kupfer versehen wird. Dieser Ueberzug weist dann ebenfalls die Linien der Holzmaserung auf. Um dem Ueberzug eine der Farbe des Holzes, besonders dunkleren Holzes, ähnliche Farbe zu erteilen, wird der Gegenstand in bekannter Weise so lange im kochenden Platinabade belassen, bis der gewünschte Farbenton erreicht ist.

**Verfahren zur Reduktion aromatischer Nitrokörper zu Aminen.** — C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof b. Mannheim. — D. R. P. No. 131404. (Zusatz zum Patente 130742.)

Die elektrolytische Darstellung aromatischer Amine aus den entsprechenden Nitroverbindungen gelingt leicht, wenn die Reduktion mit Hilfe beliebiger Metallkathoden bei Gegenwart von Kupferpulver oder Kupfersalzen ausgeführt wird.

**Verfahren zur elektrolytischen Metallgewinnung aus Erzen.** — Hans Albert Frasch in Hamilton, Kanada. — D. R. P. No. 131415.

Die in dem Anodenraum eines Zersetzungsbehälters sich bildende Metallsalzlösung wird zwecks möglichster Sättigung durch eine Reihe gleichartiger Behälter geführt und dann in den Kathodenraum des ersten Behälters geleitet, um dort das am wenigsten elektrisch positive Metall abzuscheiden. In den nachfolgenden Bädern fallen die elektrisch positiveren Metalle im Verhältnis ihrer mehr oder weniger ausgeprägten positiv elektrischen Eigenschaften der Reihe nach aus. Hierbei wird in dem durch eine neutrale Schicht vom Elektrolyt des Kathodenraumes getrennten Anodenelektrolyt so viel neues Metallsalz gebildet, als sich in dem zugehörigen Kathodenelektrolyt als reines Metall ausscheidet, und somit eine ununterbrochene Neugestaltung eines Anodenelektrolyts erzielt.

**Verfahren zur Herstellung von durch Einleiten von Sauerstoff oder Wasserstoff beständig regenerierbaren hohlen Elektroden.** — Otto Zöpke in Berlin. — D. R. P. No. 131596.

Gewöhnliche Bleigitter oder Bleirahmen werden mit einer in bekannter Weise mit destilliertem oder gewöhnlichem Wasser oder Glyzerin angerührten Masse von Bleioxyd, Mennige oder Bleisuperoxyd oder einer Mischung von diesen ausgefüllt, auf eine Unterlage von porösem Stoff gelegt und sofort mit reiner oder wenig verdünnter Schwefelsäure begossen. Sodann werden sie schnell getrocknet, gehärtet und zu Gefässen geformt. Es entsteht so eine Elektrode von hochporöser wirksamer Masse, welche die in das Innere der Elektrode eingeleiteten Gase in allen Teilen leicht durchdringen, so dass eine gleichmässige Regenerierung derselben erzielt werden kann.

**Verfahren zur Gold- und Silbergewinnung durch Amalgamation.** — The International Metal Extraction Company in Denver, Colorado, V. St. A. — D. R. P. No. 131 606. (Zusatz zum Patente 129437.)

Das in der Patentschrift 129437 beschriebene Verfahren hat insofern eine ergänzende Aenderung erfahren, dass man das Ammoniak statt mit Bromgas mit Chlorgas oder mit Chlor- und Bromgas zusammen vermischt und dieses Gasgemisch in der in dem Haupt-Patent beschriebenen Weise in den nassen Erzbrei führt.

Die Beimischung des Chlorgases oder von Chlor- und Bromgas zugleich zu dem Ammoniak übt auf verschiedene Erze eine bessere Wirkung aus, als die Zusetzung von Bromgas allein.

**Korkverschluss für galvanische Elemente.** — Erich Friese in Berlin. — D. R. P. No. 131 872.

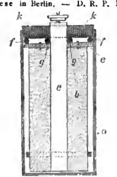



Fig. 127.

In einen aus Zink bestehenden Behälter *a* ist in der Mitte eine Kohlenelektrode *b* hineingestellt, auf deren oberen Teil sich eine Holzscheibe *e* befindet, die in ihrer Fläche breiter als die Kohlenelektrode, an dem oberen äusseren Rande ein wenig abgeschrägt ist und mit der Kohlenelektrode in fester Verbindung steht.

Damit nun ein Auslaufen oder Verschütten der in der Zinkbüchse enthaltenen Flüssigkeit unmöglich wird, ist auf der etwas abgeschrägten Fläche der Holzscheibe *e* ein Gummiring *f* gelegt, der an der Wand des Zinkbechers lose anliegt, während um den Kohlenstift *c* ein Gummiring *g* (oder Gummiplatte) gestreift ist. Wird der Verschlusskork *k*, der in der Mitte ein Loch für den Durchgang des Kohlenstiftes hat, in die Zinkbüchse hineingedreht oder -gedrückt, so wird er gegen die Wandung und auf die beiden Gummiringe *f*, *g* gepresst. Ein Verschütten der Flüssigkeit ist daher verhindert.

**Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften durch Elektrolyse und Mangansuperoxyd.** — Albert Nodon und Joseph Pietre in Paris. — D. R. P. No. 131 875.

Man setzt dem Zuckersaft auf 100 kg Zuckerrüben 1,4 kg Aetzkalk und 50 g Mangansuperoxyd in Pulverform bei etwa 60° zu und elektrolysiert unter beständiger Zirkulation der Flüssigkeit mit einem Strom von etwa 5 Volt und 1 Ampère auf 1 qdcm Elektrodenfläche. Das Mangansuperoxyd soll hierbei die Bildung des Sauerstoffs an der Anode und die Oxydation der Nichtzuckerstoffe befördern.

**Gasbatterie mit feuerflüssigem Elektrolyten.** — Oskar Britzke in St. Petersburg. — D. R. P. No. 131 893.

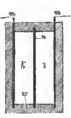



Fig. 128.

Es giebt Gasbatterien, bei welchen jedes Element aus zwei Metallplatten *m* und einem dazwischenliegenden, mit einem feuerflüssigen, leicht oxydier- und reduzierbaren Elektrolyten (z. B. Bleioxyd) durchsetzten Diaphragma *n* besteht.

Die Menge des Elektrolyten wird bei solchen Batterien so gewählt, dass der Elektrolyt von dem Diaphragma völlig aufgesogen wird, so dass die Zwischenräume *k*, *l* zwischen dem Diaphragma und den Metallplatten keinen Elektrolyten enthalten und die Stromleitung zwischen dem Elektrolyten und den Metallplatten ausschliesslich durch heisse Gase (einerseits oxydierend, andererseits reduzierend wirkende Gasgemische) bewirkt wird.

## ALLGEMEINES.

**Die Akkumulatorenbatterien in der Rechtsprechung.** Eine Akkumulatorenbatterie gilt nach einem Urteil des Reichsgerichts, II. Civ.-Sen. v. 25. November 1902 No. 296,02, wie die »Chemiker-Zeitung« mitteilt, nicht als Bestandteil des Grundstückes. Ein Akkumulatorenwerk hatte auf einem Grundstücke an der elektrischen Licht- und Kraftanlage, der Centrale, aus seinem Material bis auf die Füllung mit Schwefelsäure und die Inbetriebsetzung eine Akkumulatorenbatterie hergestellt. Nachdem der Besteller in Konkurs geraten war, verlangte das Werk von der Konkursmasse die Herausgabe der Batterie. Die Konkursmasse lehnte dies jedoch mit der Begründung ab, sie sei Eigentümerin des Grundstückes, und die Batterie sei durch Verbindung mit dem Grundstück auf dessen Eigentümerin übergegangen. Sie wurde jedoch zur Herausgabe verurteilt, da die Batterie ein wesentlicher Bestandteil des Grund und Bodens aus dem Grunde nicht geworden ist, da sie lose auf Holzgestellen stand und durch kupferne Schienen oder Drähte mit den in dem Gebäude befindlichen Maschinen verbunden ist. Danach besteht keine feste Verbindung zwischen der Batterie und dem Grund und Boden, und die Batterie ist nicht eine zur Herstellung des Gebäudes »eingefügte« Sache. Die Batterie ist nicht ein Bestandteil des Gebäudes, sondern ein Zubehör der elektrischen Anlage; die Centrale würde auch ohne die Batterie ihren Zweck erfüllen, und ebenso konnte die Batterie ohne Veränderung an jedem anderen Platze bei einer elektrischen Anlage verwendet werden.

**Platingewinnung in Australien.** In Neusüdwales findet sich Platin in erheblichen Mengen. Trotzdem ist die Ausbeute dieses Metalls dort eine verhältnismässig beschränkte, weil sich infolge des in jener Gegend herrschenden Wassermangels ein ausgedehnter Betrieb nicht durchführen lässt. Der Ertrag

belief sich im Jahre 1900 auf 530 Unzen und für die Jahre 1894 bis 1900 auf 8295 Unzen.

Das Platin findet sich im ursprünglichen Zustande meist in Gemeinschaft mit Eisen, Iridium, Osmium oder anderen selteneren Metallen, gewöhnlich in Körner- oder Schuppenform, manchmal in kleinen unregelmässigen Klumpen zusammen, äusserst selten in Krystallen. Im geologischen Museum zu Sydney befindet sich ein Platinkrystall von $^{9}/_{16}$ Zoll Grösse. In anderer Form findet sich das Platin noch als Verbindung mit Arsen, und zwar in kleinen Würfel- oder Oktaëderkrystallen von zinnweisser Färbung mit dunkelgrauen Strichen.

Der ungefähr 320 englische Meilen westlich von Sydney gelegene Fifield-Distrikt ist das Hauptgebiet für die Platingewinnung in Neusüdwales. Die bedeutendsten Bergwerksanlagen befinden sich dort auf einem verhältnismässig kleinen Raum zusammen, der den Namen Platina führt. Das gold- und platinhaltige Alluvialloger hat eine Länge von etwa 1 englischen Meile und eine Breite von 60 bis 150 Fuss.

Ausserdem wird Platin im Broken Hill-Distrikt und an verschiedenen anderen Punkten von Neusüdwales angetroffen. Sonst findet man es noch vereinzelt an der Nordküste von Australien in dem goldhaltigen Sande am Meeresstrand.

(Nach The Electrical Engineer.)

**Elektrochemische Einrichtungen im chemischen Institut der Universität zu Königsberg.** Mit einer interessanten elektrischen Anlage ist das Chemisch-pharmazeutische Universitäts-Laboratorium bereichert worden. Es wurde für den Betrieb von Tiegelöfen zur Abscheidung von Magnesium, Lithium, Beryllium u. s. w. aus geschmolzenen Haloidsalzen, ferner zur Elektrolyse elektrothermisch geschmolzener Salze, Ferrosilicium u. s. w. eine elektrische Anlage eingerichtet, welche über Spannungen von 2—65 Volt, ebenso 110, 220, 330 und 440 Volt verfügt. Zur Herstellung der niedrigen Spannungen dient ein Transformations-Aggregat, sowie eine Akkumulatorenbatterie. Durch eine einfache Anordnung der Schaltung ist es möglich, der Batterie und dem Zusatz-Aggregat je nach Bedarf 2—65 Volt zu entnehmen. Spannungen von 110 Volt und mehr werden durch einen Fünfleiter-Anschluss von dem städtischen Elektrizitätswerk entnommen. Sämtliche Räumlichkeiten erhielten elektrische Beleuchtung. Weiter besitzt das Institut eine Luftverflüssigungsmaschine, die ebenfalls elektrisch angetrieben wird. Die gesamte Anlage wurde gemäss der Disposition des Direktors der Anstalt von den Nordischen Elektrizitäts- und Stahlwerken Aktiengesellschaft, Danzig, resp. deren Generalvertretung ausgeführt.

**Leistungseinheiten.** Die französische Regierung hat kürzlich begonnen, als offizielle Arbeitseinheit das Poncelet = 100 *mkg* anzuerkennen. Damit ist endlich in Frankreich der erste Schritt gethan, die unwissenschaftliche und irreführende Einheit »Pferdekraft« durch eine rationelle zu ersetzen. In Amerika findet man vielfach die Leistung der Antriebsmaschinen (Dampfmaschinen, Turbinen etc.) in *KW* angegeben, und die *PS* ist für elektrische Maschinen so gut wie ausgestorben. Bei uns wird zwar die Leistung von Dynamos in *KW*, die Leistung der Antriebsmaschinen und Motoren aber in *PS* gegeben. Es ist nicht zu erwarten, dass die Maschinenbauer sich an *KW* gewöhnen werden, weil diese Einheit aus dem absoluten Masssystem hervorgeht, es erscheint aber wahrscheinlich, dass dieselben das Poncelet acceptieren werden. Das radikalste Mittel hierzu bringt unsere französische Kollegia »L'industria électrique« zur Anwendung: sie kündigt an, dass ab 1. Januar 1903 alle Angaben über mechanische Leistung auf Poncelet umgerechnet werden.

(Ztschr. Elekt. Wien.)

**V. Internationaler Kongress für angewandte Chemie,** Berlin 1903, 2.—8. Juni. (Bureau: Charlottenburg, Marchstr. 21.) Die Einladungsschreiben zur Teilnahme an dem V. Internationalen Kongress für angewandte Chemie, welchem von wissenschaftlichen und industriellen Kreisen ein lebhaftes Interesse entgegengebracht wird, kommen nunmehr zur Versendung. Der offiziellen Einladung, welche in den Sprachen deutsch, französisch und englisch abgefasst ist, liegt eine Broschüre bei, welche alle wissenswerten Mitteilungen für die Kongressteilnehmer enthält. Mit Ausnahme der Mitgliederlisten der verschiedenen beim Kongresse vertretenen Komitees sind auch alle in der Broschüre enthaltenen Angaben in drei Sprachen verfasst.

Die Broschüre enthält ein dreisprachiges Anmeldeformular, die geschäftlichen Mitteilungen des Bureaus, eine allgemeine Tagesordnung des Kongresses, Mitteilungen des Ortsausschusses über festliche Veranstaltungen und Verkehrserleichterungen. Daran schliessen sich Bemerkungen über die Ziele dieser Internationalen Kongresse, sowie ein Reglement des Kongresses. Es folgen dann die Listen des Komitees:

1. die permanente Kongress-Kommission, welche sich aus den Präsidenten der bisherigen vier Kongresse unter dem Vorsitze des Präsidenten des Berliner Organisations-Komitees, Herrn Geheimen Regierungsrates Prof. Dr. Otto N. Witt, zusammensetzt,

2. das Organisations-Komitee des V. Kongresses, welches sich aus hervorragenden Vertretern der deutschen Wissenschaft und Industrie zusammensetzt,

3. das deutsche Haupt-Komitee, dem zahlreiche Vertreter der Behörden des Reiches, der Bundesstaaten, der Staats- und städtischen Behörden, sowie Grossindustrielle angehören,

4. die internationale Analysen-Kommission, in welcher sich bedeutende Chemiker aller Kulturstaaten befinden,

5. die auswärtigen Organisations-Komitees, welche sich in den wichtigeren Kulturländern zur Vorbereitung des Kongresses gebildet haben,

6. den Ortsausschuss und

7. das Damenkomitee.

Den Abschluss bilden die vorläufigen Arbeitsprogramme der 11 Sektionen des Kongresses mit ihren Präsidenten, Sekretären und Mitgliederlisten. Eine grosse Anzahl internationaler Fragen und interessanter Vorträge steht bereits auf der Tagesordnung, und es ist zu erwarten, dass der V. Internationale Kongress, welcher im Reichstagsgebäude zu Berlin tagen wird, sowohl in Hinsicht auf seine wissenschaftliche Bedeutung als auch bezüglich der geselligen Veranstaltungen sich würdig an seine Vorgänger anschliessen wird.

## BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

**Aufgaben aus der Elektrotechnik nebst deren Lösungen.** Ein Uebungs- und Hilfsbuch für Studierende und Ingenieure von Dr. phil. E. Müllendorff, Civilingenieur in Berlin. Mit 14 Textfiguren. Berlin W. 1902, Verlag von Georg Siemens. Preis Mk. 2,50.

Die meisten der im Gebrauch befindlichen Aufgabensammlungen aus dem Gebiete der Elektrotechnik leiden unter dem Umstande, dass sie eine grosse Anzahl von allgemeinen Beispielen bringen, dass sie aber besondere, durch Eigenart ausgezeichnete Beispiele, wie sie die

elektrotechnische Praxis fast täglich zu bieten pflegt, vermissen lassen. Mit anderen Worten: Es sind Schulaufgaben, keine Aufgaben für das Leben. Diesen Fehler hat der Verfasser des vorliegenden Werkchens glücklich zu vermeiden gewusst. Seine Aufgabensammlung zeigt, dass ihr Verfasser ein Mann ist, der mitten in der praktischen Thätigkeit steht und der einen Teil seiner Erfahrungen hier niedergelegt hat. Die Aufgaben sind samt und sonders mit der grossten Sorgfalt ausgewählt, und ihre Lösung ist in der einfachsten Weise gegeben. Die Themata erstrecken sich über fast alle Zweige der angewandten Elektrotechnik. Jedem Kapitel, das von einem neuen Begriffe handelt, ist eine kurze und präzise Erläuterung vorausgeschickt, sodass das ganze Werkchen ein vollkommenes geschlossenes Ganzes darstellt, dessen Durcharbeitung gewiss Jedermann Befriedigung und Gewinn gewähren wird.

**Borchers, Prof. Dr. W. Elektrometallurgie.** Die Gewinnung der Metalle unter Vermittlung des elektrischen Stromes. 3. vermehrte und völlig umgearbeitete Auflage. I. Abteilung mit 168 Textabbildungen. Leipzig 1902, Verlag von S. Hirzel. Preis Mk. 9,—.

Es möge genügen, wenn wir unsere Leser auf das Erscheinen der neuen Auflage dieses Werkes aufmerksam machen. Eine eingehende Besprechung behalten wir uns vor, nach dem vollständigen Erscheinen des ganzen Buches zu bringen.

**Zöllner, Julius, Dr.,** Prof. der Chemie an der Staatsgewerbeschule in Bielitz. **Die künstlichen Kohlen für elektrochemische und elektrotechnische Zwecke.** Ihre chemische Herstellung und Prüfung. Mit 102 in den Text gedruckten Figuren. Berlin 1903, Verlag von Julius Springer. Preis Mk. 8,—, geb. Mk. 9,20.

Die Kunstkohlenfabrikation bildet heutzutage einen bedeutenden Zweig der elektrotechnischen Industrie. Die Litteratur über denselben ist im Vergleiche zu seiner Ausdehnung und Produktionsfähigkeit eine sehr unbedeutende, und in Deutschland war bisher überhaupt kein Werk bekannt, das diesen Gegenstand in vollkommener und erschöpfender Weise behandelt hätte. Der Verfasser hat sich also sicherlich ein grosses Verdienst erworben, wenn er hier zum ersten Male den Versuch macht, in einem deutschen Werke den gesamten Prozess der Kohlenfabrikation sowie die dazu verwendeten Rohmaterialien, Maschinen, Apparate etc. zu beschreiben. Das Werk enthält eine ausführliche Darstellung dieser Materie und enthält zahlreiche Abbildungen und Tabellen, die das Verständnis erleichtern und Vergleiche ermöglichen. Wir empfehlen dasselbe allen Fachgenossen, die sich für diesen Gegenstand interessieren, aufs wärmste.

**Heber, Georg. Elektrische Entladungen.** Humoristisch - elektropoetisches Hand- und Lesebuch. Leipzig 1902, Verlagsbuchhandlung Schulze & Co. Preis Mk. 1,50.

Wem es Vergnügen macht, die gesamte Elektrotechnik in Form schlechter Gedichte vermöbelt zu sehen, der kann in diese elektrischen Entladungen lesen. Hoffentlich hat sich der Verfasser damit vollkommen entladen, so dass er nicht noch einmal mit derartigen Geistesfunken und Gedankenblitzen auf dem Plan erscheint. Für Versmass und Schönheit der Reime, sowie für die Gedankentiefe charakteristisch ist z. B. der Vers, der uns beim Aufschlagen gerade in die Augen fällt:

Mit einer grossen Batterie
Erfand das Bogenlicht Davy.

Schade um das schöne Büttenpapier und den guten Druck!

## GESCHÄFTLICHES.

**Preisliste. Die Firma Dr. G. Langbein & Co. in Leipzig-Sellerhausen** sendet uns ihre neue Preisliste No. XXV über chemische Produkte, Maschinen, Apparate und alle Bedarfsartikel für galvanische und galvanoplastische Anstalten, Schleifereien und Polieranstalten. Dieselbe enthält eine reiche Auswahl von Chemikalien, Präparaten, Elementen, Dynamos, Regulier- und Messapparate, Akkumulatoren, Leitungsmaterialien, Anoden, Wannen für galvanische Bäder, Maschinen aller Art zur Vor- und Nachbehandlung der Waren, Galvanisiereinrichtungen, Kostenanschläge usw. Wir empfehlen diese reichillustrierte Liste der Beachtung unserer Leser.

**Siemens-Schuckertwerke.** Am 9. Februar ist in den in Berlin und München abgehaltenen Aufsichtsratssitzungen der Siemens & Halske A.-G. und der E.-A. vorm. Schuckert & Co. die Begründung eines gemeinsamen Unternehmens beschlossen worden, derart, dass beiderseits das Fabrikations- und Verkaufsgeschäft auf dem Gebiete des Starkstromes fortan durch das neue Unternehmen betrieben wird. Die Schuckertgesellschaft bringt ihre gesamten Nürnberger Fabriken, die Siemens & Halskegesellschaft das Charlottenburger Dynamowerk und das Kabelwerk in Westend in die Gemeinschaft ein. Das Kapital der neuen Gesellschaft mit beschränkter Haftung ist auf 90 Millionen Mark bemessen worden. Die neue Gesellschaft wird den Namen Siemens-Schuckertwerke, Gesellschaft mit beschränktur Haftung annehmen und soll mit dem 1. April in Thätigkeit treten.

**Die Kölner Akkumulatoren-Werke, Gottfried Hagen, Kalk b. Köln a. Rh.,** haben eine kleine interessante Broschüre herausgegeben, welche eine eingehende technische Beschreibung der elektrischen Rundbahn mit reinem Akkumulatorenbetrieb auf der Industrie- und Gewerbe - Ausstellung Düsseldorf 1902 enthält. Diese Broschüre bietet für jeden Fachmann eine Fülle von Anregungen, und wir wollen daher nicht verfehlen, unsere Leser auf dieselbe aufmerksam zu machen.

**Elektro- und Photochemische Industrie, G. m. b. H., Berlin.** Der Sitz der Gesellschaft ist gemäss Beschluss vom 11. September 1902 von Bingen nach Berlin verlegt worden. Gegenstand des Unternehmens ist Herstellung von Gegenständen, welche mit der elektrochemischen Industrie in Verbindung stehen, sowie Vertrieb derselben, sowie Erwerb und Verwertungen einschlägiger Erfindungen und Patente. Das Stammkapital beträgt 400000 Mark. Geschäftsführer sind: Moritz Maaes, Kaufmann in Charlottenburg, Benno Borzykowski, Kaufmann in Berlin.

## PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

### Patentanmeldungen.

Kl. 12i. E. 8266. Aus Einzelzellen bestehender, insbesondere zur Herstellung von Bleichlösungen dienender elektrolytischer Apparat. Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 21b. B. 30447. Sammlerbatterie mit übereinander liegenden Elektroden, von denen jede aus abwechselnden Lagen von Bleiblech und wirksamer Masse besteht. Henry Kingsford Padwick Barbam, Portsmouth, Engl. Vertr.: August Rohrbach, Max Meyer und Wilhelm Bindewald, Pat.-Anwälte, Erfurt.

Kl. 21f. M. 20544. Bogenlampen mit Elektroden aus Leitern erster und Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse. Louis L. Magee, Berlin, Grosse Querallee 1.

Kl. 21g. K. 23582. Elektrolytischer Stromunterbrecher. A. Kölling, Hamburg, Mittelstr. 49a.

Kl. 21l. K. 23536. Einrichtung zur Herstellung des Kohlenniederschlages auf den Verbindungsstellen zwischen Glühfäden und ihren Zuleitungen. E. A. Krüger & Friedeberg, Berlin.

Kl. 21b. E. 7616. Elektrode für elektrische Akkumulatoren. Chaimsonowitz Prosper Elieson und Wladimir de Bohinsky, Paris; Vertr.: R. Schmehlik, Pat.-Anw., Berlin NW. 6.

Kl. 21b. E. 7920. Elektrodenplatte für alkalische Zinksammler. Thomas Alva Edison, Llewellyn-Park, V. St. A.; Vertr.: Fr. Malfert und Dr. L. Sell, Pat.-Anwälte, Berlin NW. 7.

Kl. 21b. H. 27785. Sammlerelektrode, deren den Masseträger bedeckende, wirksame Masse durch tiefe V-förmige, rinnenartige Aussparungen unterbrochen wird. Fa. Konrad Tietse, Berlin.

Kl. 21b. R. 16586. Galvanisches Element mit Regulierfüllvorrichtung. Gustav Kupprecht, Bauerngasse 14, und Emil Kuch, Wunderburggasse 7, Nürnberg.

Kl. 21b. W. 16970. Erregerflüssigkeit für elektrische Sammler. Dr. Carl Auer von Welsbach, Wien; Vertr.: C. Fehlert und G. Loubier, Pat.-Anwälte, Berlin NW. 7.

Kl. 12h. P. 12913. Verfahren und Apparat zur Behandlung von Gasen, Dämpfen u. dgl. mit elektrischen Funken. Harry Pauling, Brandau i. Böhmen; Vertr.: Richard Scherpe, Pat.-Anw., Berlin NW. 6.

Kl. 12i. H. 27905. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure unter Vermittelung von Kontaktsubstanzen. Victor Hölbling, Wien, und Dr. Hugo Dits, Brünn; Vertr.: Richard d'Heureuse, Berlin, Schlesische Strasse 39/40.

Kl. 21h. U. 2627. Nasses Gaselement. Union, Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21g. M. 22260. Röntgenröhre mit mehreren ungleichen oder ungleich in der Röhre angeordneten Kathoden. Fa. C. H. F. Müller, Hamburg.

Kl. 21h. R. 16413. Aus Hohlklammern bestehende Elektrode f. Gasbatterien. Paul Ribbe, Charlottenburg.

Kl. 21b. M. 19931. Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten für Sammlerelemente. Achille Meygret, Paris; Vertr.: Rich. Scherpe, Pat.-Anw., Berlin NW. 6.

Kl. 40a. E. 6870. Verfahren zum elektrolytischen Entzinnen von Weissblechabfällen und zur gleichzeitigen Erzeugung von elektrischer Energie. Caesar Gustav Luis, London; Vertr.: A. Specht u. J. D. Petersen, Pat.-Anwälte, Hamburg 1.

Kl. 21c. A. 9356. Isolationsmaterial für elektrische Leitungsdrähte. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21l. B. 29713. Verfahren zur Herstellung regenerierbarer, bezw. sich während ihrer Brennzeit selbst regenerierender elektrischer Glühlampen. Dr. Fritz Blau u. Elektrische Glühlampenfabrik »Watt«, Scharf & Co., Wien; Vertr.: Dr. L. Wenghöffer, Pat.-Anw., Berlin N. 24.

Kl. 12i. B. 31824. Verfahren zur Reaktivierung unwirksam gewordener Platinkontaktmasse im Schwefelsäurekontaktverfahren. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 21l. B. 33083. Einrichtung zum Betriebe elektrischer Glühlampen mit elektrisch geheizten Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse; Zus. z. Pat. 123150. Wilhelm Böhm, Berlin, Rathenower Strasse 74.

### Erteilungen.

Kl. 12h. 139661. Elektrolytischer Apparat für kontinuierlichen Betrieb mit filterpressenartig zusammengefügten und von einander durch Diaphragmen getrennten doppelpoligen Elektrodenplatten. Adolf Wünsche, Charlottenburg, Spandauerstr. 2.

Kl. 21b. 139630. Sammlerelektrode aus neben- oder übereinander angeordneten gerippten Streifen von leitendem Stoff. Adolf Wilde, Glinde b. Hamburg.

Kl. 21b. 139631. Mit einer Antimon-Zink-Legierung betriebene Thermosäule. Albrecht Heil, Frankfurt a. M., Rothschildallee 3.

Kl. 48d. 139594. Verfahren zum Ueberziehen von elektrisch leitenden Gegenständen mit Metallen oder zur Uebertragung von Stoffen vermittels des elektrischen Lichtbogens. Fa. Hugo Bremer, Neheim a. Ruhr.

Kl. 21b. 139731. Elektrode aus Zink. Dr. Carl Düsing, Aachen, Lousbergstr. 8.

Kl. 21b. 139805. Herstellung von Elektrodenplatten mit aus nicht leitendem Stoff bestehendem Masseträger; Zus. z. Pat. 116469. Albert Ricks, Gross-Lichterfelde b. Berlin.

Kl. 21h. 139904. Elektrisches Schmelzverfahren. La Société Electro-Metallurgique Française, Froges, Isére; Vertr.: C. Fehlert und G. Loubier, Pat.-Anwälte, Berlin NW. 7.

### Gebrauchsmuster.

Kl. 78c. 188760. Funkenzünder für elektrische Minenzündung, bei welchem die Pole um die Stärke eines Sägeblattes von einander entfernt sind. Oskar Fiedler, Kotzenau.

Kl. 21d. 189092. Anordnung eines Magnetsystems für Dynamomaschinen und Motoren aus Stahlguss in einem gusseisernen rippenförmigen Gehäuse von grosser Oberfläche. Braunschweigische Maschinen-Bauanstalt, Braunschweig.

Kl. 21c. 189368. Mit Schmelzsicherung und Blitzableiter versehener Isolator für elektrische Leitungen. Richard Wentske, Dresden.

Kl. 21h. 189555. Elektrischer Ofen zur Darstellung von Karbiden, mit horizontalem Rost aus Widerständen von dreieckigem Querschnitt, die durch ein feuerfestes Material zum Schutze gegen Durchbruch unterstützt sind. Ch. Diesler, Koblenz.

Kl. 21b. 190163. Galvanische Batterie mit Kathoden, deren Arbeitsfläche trogartig gestaltet ist zur Begrenzung resp. Führung des Depolarisators. P. Pruss, Friedenau.

Kl. 21c. 190008. Einpoliges Umschalt-Sicherungselement mit auf der Vorderseite versenkt eingelassener, zur Aufnahme des äusseren ringförmigen Kontaktes des Schraubstöpsels ausgebildeter Kontaktschiene. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.